Thomson, G. W.; Douslin, D. R. (1971): Determination of Pressure and Volume. Physical Methods in Chemistry, Vol. I, Part I. New York: Wiley
Tsiklis, D. S. (1972): Phasentrennung in Gasgemischen. Leipzig: Dt. Verlag für Grundstoffindustrie
Verbeke, O.; Van Itterbeek, A. (1965): Equation of State of Liquified Gases. In: Physics of High Pressures and the Condensed Phase, Ed. Van Itterbeek, A. Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 99–188
Vereschagin, L. F. (1965): X-Ray Study of Solids at High Pressure. In: Physics of Solids at High Pressures, Ed. Tomizuka, C. T.; Emrick, R. M. New York, London: Academic Press
Welch, J. H. (1961): Improved Microfurnace Power Supply. J. Sci. Instr. **38**, 402–403
Wexler, A. (1965): Humidity and Moisture. Vol. 1 to 4. New York: Reinhold
Wexler, A. (1976): Vapor Pressure Formulation for Water in Range 0 to 100°C. A Revision. J. Res. NBS **80A**, 775–785
Wexler, A. (1977): Vapor Pressure Formulation for Ice. J. Res. NBS **81A**, 5–20
Whalley, E. (1975): The Compression of Liquids. In: Experimental Thermodynamics Vol. 2, Ed. le Neindre, B.; Vodar, B. London: Butterworths, 421–500
White, G. K. (1961): Measurement of thermal expansion at low temperatures. Cryogenic **1**, 151–158
Wieland, G. (1985): Wasserbestimmung durch Karl-Fischer-Titration. Darmstadt: GIT-Verlag
Williamson, A. G. (1975): Phase Equilibria (General Procedure). I. Phase Equilibria of Two-component Systems and Multicomponent Systems. IUPAC, Experimental Thermodynamics, Vol. II, Chapt. 16, Part 1. London: Butterworths
Wilson, W. D. (1959): Speed of Sound in Destilled Water as a Function of Temperature and Pressure. J. Acoust. Soc. Am. **31**, 1067–1072
WMO-No. 8 (1983) fifth edition: Guide to meteorological instruments and observation methods. Geneva
Yates, B. (1972): Thermal Expansion. New York, London: Plenum
Zipser, L.; Labude, J. (1989): Planarer Abluftfeuchtesensor. msr 32, 268–271

3.3 Kalorische Zustandsgrößen (S. M. Sarge)

Ziel der Kalorimetrie ist die Ermittlung thermodynamischer Eigenschaften von Stoffen über die Messung von Wärme. Wärme als Energieform tritt nur bei ihrem Austausch in Form von Wärmeströmen in Erscheinung. Wärmeströme sind stets mit einer Temperaturdifferenz verknüpft. Wärme wird in Kalorimetern über eine Temperaturdifferenz oder durch Kompensation des thermischen Effektes gemessen.

Die Formelgröße für die Wärme ist Q oder q, ihre Einheit ist J (Joule). Die Formelgröße für den Wärmestrom ist Φ, seine Einheit ist W (Watt). Für die alte Einheit cal (Kalorie) gilt: $1\,\mathrm{cal}_{\mathrm{thermochem}} = 4{,}184\,\mathrm{J}$, $1\,\mathrm{cal}_{15°} = 4{,}1855\,\mathrm{J}$, $1\,\mathrm{cal}_{\mathrm{IT}} = 4{,}1868\,\mathrm{J}$ (Sacklowski (1973)).

3.3.1 Thermodynamik und Kalorimetrie

Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik („Die Energie eines abgeschlossenen Systems ist konstant") definiert eine Zustandsfunktion U (Innere Energie, $U = U(V, T, n_i)$, V Volumen, T Temperatur, n_i Molzahl der Komponente i) und H (Enthalpie, $H = H(p, T, n_i)$, p Druck).

Eine Änderung der Inneren Energie eines Systems tritt durch den Austausch von Arbeit W und Wärme Q mit der Umgebung auf. Tritt nur Volumenänderungsarbeit $-p\,\mathrm{d}V$ auf, gilt für einen infinitesimalen Prozeß

$$\mathrm{d}U = \delta Q + \delta W = \delta Q - p\,\mathrm{d}V \tag{3.48}$$

Für die Änderung der Enthalpie gilt mit $H = U + pV$:

$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V + V\,\mathrm{d}p = \delta Q + V\,\mathrm{d}p \tag{3.49}$$

Eine Reaktion im System läßt sich durch die Reaktionslaufzahl ξ beschreiben ($dn_i = \nu_i d\xi$, ν_i stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i in der Reaktion).
Damit gilt für die umgesetzte Wärme δQ:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,\xi} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\xi} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{V,T} d\xi + p\,dV \tag{3.50}$$

mit $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,\xi} = C_V$ isochore Wärmekapazität

$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\xi} = \Pi$ innerer Druck

$\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{V,T} = \Delta U$ Reaktionsenergie

Analog gilt:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,\xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T,\xi} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{p,T} d\xi - V\,dp \tag{3.51}$$

mit $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,\xi} = C_p$ isobare Wärmekapazität

$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T,\xi} = \varepsilon$ isothermer Drosselkoeffizient

$\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \Delta H$ Reaktionsenthalpie

Die Druckabhängigkeit der Temperatur des Systems bei konstanter Enthalpie und Zusammensetzung beschreibt der isenthalpische Drosselkoeffizient δ (Joule-Thomson-Koeffizient):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{H,\xi} = -\frac{(\partial H/\partial p)_{T,\xi}}{(\partial H/\partial T)_{p,\xi}} = -\frac{\varepsilon}{C_p} = \delta$$

Zur Thermodynamik siehe z. B. Kortüm u. Lachmann (1981), S. 59–114.

3.3.2 Charakterisierung von Kalorimetern

Zur Charakterisierung von Kalorimetern wird das abgeschlossene thermodynamische System „Kalorimeter" unterteilt in das Meßsystem, das die Probe und die Arbeitssubstanz, die an Temperaturänderungen teilnehmen, beinhaltet, und seine Umgebung. Jenseits der Umgebung existiert die Außenwelt. Diese Aufteilung stellt eine Abstraktion dar, bestimmte Bauteile, z. B. Stromzuführungen, Rührer, lassen sich nicht eindeutig einem Bereich zuordnen.

Durch die Angabe des Meßprinzips, der Umgebungs- und Betriebsbedingungen sowie der Bauart läßt sich ein Kalorimeter klassifizieren (Hemminger u. Höhne (1979), S. 115–117).

Charakterisierung nach Umgebungs- und Betriebsbedingungen

Zwischen Umgebung und Meßsystem findet ein Wärmeaustausch statt, je nach Größe des Wärmewiderstandes unterscheidet man als Grenzfälle isotherme, adiabatische und isoperibole Kalorimeter.

Isothermes Kalorimeter Die Arbeitssubstanz hat die gleiche, konstante Temperatur wie die Umgebung, das Meßsystem tauscht Wärme über einen verschwindend kleinen Wärmewiderstand mit einer Arbeitssubstanz unendlicher Wärmekapazität aus. In praxi werden diese Bedingungen durch Kompensation des thermischen Effekts realisiert.

Adiabatisches Kalorimeter Zwischen Meßsystem und Umgebung findet kein Wärmeaustausch statt, die gesamte in der Probe umgesetzte Wärme dient zur Veränderung der Temperatur des Meßsystems. In praxi läßt sich dies realisieren durch einen sehr großen Wärmewiderstand zwischen Meßsystem und Umgebung (thermische Isolation durch Vakuumgefäß, Strahlungsschilde), durch Verringerung der Temperaturdifferenz zwischen Probe und Umgebung (durch geregelte Schutzheizungen) oder durch eine Verkürzung der Dauer der Messung, so daß keine wesentliche Wärmemenge ausgetauscht werden kann (Puls-Kalorimetrie, Modulations-Kalorimetrie).

Isoperiboles Kalorimeter Das Meßsystem ist über einen endlichen Wärmewiderstand an die temperaturkonstante Umgebung mit unendlicher Wärmekapazität angeschlossen. Die mit einem thermischen Effekt der Probe verbundene Temperaturänderung des Meßsystems stellt sich nach endlicher Zeit ins Gleichgewicht mit der Umgebungstemperatur.

Das Kalorimeter kann bei konstanter Umgebungstemperatur (statisch) betrieben werden. Alternativ ist ein dynamischer Betrieb („Scanning") möglich, bei dem die Temperatur der Umgebung (Umgebungs-Scanning), des Meßsystems (isoperiboles Scanning) oder beider Temperaturen (adiabatisches Scanning) – im allgemeinen zeitlinear – variiert wird.

Charakterisierung nach Meßprinzip

Für das Meßprinzip des Kalorimeters trifft man folgende Unterscheidungen:

- Kompensation des thermischen Effekts durch eine Phasenumwandlung (z. B. Eis-Kalorimeter).
- Kompensation des thermischen Effekts durch thermoelektrische Effekte (Joule-Heizung bei endothermen, Peltier-Kühlung bei exothermen Vorgängen) (z. B. isothermes Lösungskalorimeter).
- Messung der zeitlichen Temperaturänderung einer Arbeitssubstanz mit definierter, durch Kalibrierung zu bestimmender Wärmekapazität (z. B. isoperiboles Bomben-Kalorimeter).
- Messung der örtlichen Temperaturdifferenz einer Arbeitssubstanz mit definiertem, durch Kalibrierung zu bestimmendem Wärmewiderstand zur Umgebung (z. B. Dynamisches Wärmestrom-Differenz-Kalorimeter).

Weitere Unterscheidungsmerkmale

Durch die Konstruktion von Zwillingskalorimetern, bei denen das Differenzsignal zwischen dem Probensystem mit der reaktiven Probe und einem identischen Vergleichsprobensystem mit einer inerten Vergleichssubstanz gemessen wird, lassen sich – im Gegensatz zu Einfachkalorimetern – Störungen, die von außen auf das Kalorimeter einwirken, in erster Näherung eliminieren (Charakterisierung nach Bauart).

Zusätzliche Informationen zur Klassifizierung und Charakterisierung des Kalorimeters liefern gerätetechnische Beschreibungen, z. B. Einwurf-Kalorimeter, Eis-Kalorimeter, Strömungs-Kalorimeter.

3.3.3 Auswahl von Kalorimetern

Entsprechend dem vorliegenden Meßproblem muß der optimale Kalorimetertyp ausgewählt werden. Kriterien zur Charakterisierung des Meßproblems sind Art und Größe des kalorischen Effekts, Temperatur-, Druckbereich, angestrebte Unsicherheit, zur Verfügung stehende Probemasse, Aggregatzustand der Probe etc.

Für Routineaufgaben und mäßige Anforderungen an die Meßunsicherheit wird man auf kommerzielle Kalorimeter zurückgreifen:

- Zur Bestimmung von Wärmekapazitäten, Umwandlungs- und Reaktionswärmen im Temperaturbereich 100 bis 1000 K und Druckbereich 0 bis 70 bar werden Dynamische Differenz-Kalorimeter angeboten, die die Bestimmung dieser Größen mit einer Unsicherheit von 1 bis 5% erlauben.
- Die Bestimmung von Verdampfungswärmen ist unter moderaten Bedingungen mit kommerziellen Geräten mit einer Unsicherheit von etwa 2% möglich.
- Zur Bestimmung von Mischungs-, Lösungs- und Verdünnungswärmen im Bereich der Raumtemperatur sind isoperibole Kalorimeter mit einer Unsicherheit von <1% verfügbar.
- Verbrennungswärmen fester, flüssiger und gasförmiger Materialien lassen sich mit kommerziellen Geräten mit einer Unsicherheit von 0,1 bis 1% bestimmen.

Der Selbstbau eines Kalorimeters ist heute nur noch bei extremen Anforderungen an die Meßunsicherheit (z. B. adiabatisches Präzisions-Kalorimeter für C_p-Messungen mit einer Unsicherheit <0,1%; einfaches Einwurf-Kalorimeter mit Wasser als Arbeitssubstanz zur Bestimmung der mittleren Wärmekapazität mit einer Unsicherheit von einigen Prozent) oder den Einsatzbereich (sehr niedrige ($T < 100$ K) oder sehr hohe ($T > 1000$ K) Temperaturen; hohe Drücke ($p > 70$ bar); sehr kleine ($m < 1$ mg) oder sehr große ($m > 100$ g) Probemassen m) notwendig.

Übersichten über die im folgenden beschriebenen Methoden neben weiteren, aufgrund ihres speziellen Charakters und notwendigen technischen Aufwandes hier nicht erwähnten Methoden finden sich in Eder (1983), Hemminger u. Höhne (1979), McCullough u. Scott (1968), Kubaschewski u. Alcock (1979), Maglić u. a. (1984), Maglić u. a. (1992), Oscarson u. Izatt (1992), Becker u. Magnus (1955), Roth u. Becker (1956).

3.3.4 Bestimmung der Änderung der Inneren Energie ΔU, Änderung der Enthalpie ΔH, isochoren Wärmekapazität C_V und isobaren Wärmekapazität C_p kondensierter Stoffe

Zur Bestimmung der Änderung der Inneren Energie ΔU oder Enthalpie ΔH eines Stoffes wird die von der Probe zwischen zwei Gleichgewichtszuständen aufgenommene oder abgegebene Wärme ΔQ in einem Temperaturintervall $\Delta T = T_2 - T_1$ gemessen. Überwiegend wird bei konstantem Druck gearbeitet, zur Bestimmung von thermodynamischen Größen von Gasen auch bei konstantem Volumen. Aufgrund ihrer geringen Kompressibilität lassen sich Flüssigkeiten und Festkörper nur unter erheblichem experimentellen Aufwand bei konstantem Volumen untersuchen. Bei konstantem Volumen ($W = 0$) ergibt sich nach Gl. (3.48) $\Delta U = \Delta Q$, bei konstantem Druck (nur Volumenänderungsarbeit $-p\Delta V$) gilt nach Gl. (3.49) $\Delta H = \Delta Q$.

Aus Gl. (3.50) bzw. (3.51) erhält man unter diesen Bedingungen nach $(\Delta Q/\Delta T)_V = C_V$ bzw. $(\Delta Q/\Delta T)_p = C_p$ die mittlere Wärmekapazität des Stoffes zwischen T_2 und T_1. Wählt man das Temperaturintervall klein genug, im Grenzfall infinitesimal, so erhält man die „wahre" Wärmekapazität des Stoffes. Daher lassen sich die in 3.3.4.1 besprochenen experimentellen Methoden auch zur Bestimmung der Wärmekapazität einsetzen. Für direkte Wärmekapazitätsmessungen finden im unteren Temperaturbereich die isoperibole, die adiabatische sowie die Modulations-Kalorimetrie Anwendung, im oberen Temperaturbereich (>1000 K) im wesentlichen die Puls-Kalorimetrie.

Für Präzisionsmessungen muß die Einhaltung der Randbedingungen ($dV = 0$ oder $dp = 0$, keine weitere Energieform involviert) kontrolliert und bei Abweichungen entsprechend Gl. (3.50) und (3.51) korrigiert werden. Der Einfluß des Dampfdrucks und von Verunreinigungen der Probe muß beachtet werden.

3.3.4.1 Einwurf-Kalorimeter

Die Bestimmung von ΔU oder ΔH erfolgt mittels Einwurf-Kalorimetrie (Drop-Kalorimetrie) (Douglas u. King (1968), Ditmars (1984, 1988)). Dabei wird die Probe in einem Thermostat (Ofen) auf eine Temperatur T_2 erwärmt und dann in ein Kalorimeter gebracht (eingeworfen), um dort auf die Temperatur T_1 abzukühlen, wobei die dabei abgegebene Wärme entweder aus der resultierenden Temperaturerhöhung und der bekannten Wärmekapazität der Arbeitssubstanz oder durch Kompensation der abgegebenen Wärme bestimmt wird. Die Kalibrierung des Kalorimeters erfolgt elektrisch.

Die Bestimmung von Enthalpiedifferenzen und Wärmekapazitäten ist mittels Einwurf-Kalorimetrie für Probentemperaturen bis über 3000 K möglich und wird nach oben nur durch die möglichen Ofenkonstruktionen, die Möglichkeiten zur Bestimmung der Probentemperatur sowie die chemische Stabilität der Probe begrenzt. Der übliche Temperaturbereich erstreckt sich bis ca. 1800 K.

Die Unsicherheit der Wärmekapazitätsbestimmung mittels sorgfältig konstruierter und betriebener Einwurf-Kalorimeter ist abhängig vom verwendeten Kalorimetertyp und erreicht unterhalb ca. 800 K nicht ganz die Unsicherheit von adiabatischen Kalorimetern. Oberhalb dieser Temperatur erhöhen Strahlungsverluste die Unsicherheit adiabatischer Kalorimeter; da die kalorimetrische Messung beim Einwurf-Kalorimeter bei oder nahe bei Raumtemperatur erfolgt, ist dies kein prinzipielles Problem in der Einwurf-Kalorimetrie (Ginnings (1968), S. 9–13).

Die wesentlichen Komponenten eines Einwurf-Kalorimeters beschreibt Fig. 3.39. Gewöhnlich wird die Probe in einem Probenbehälter eingeschlossen, daher ist das Verfahren auf kompakte, stückige, pulverförmige und flüssige Proben gleichermaßen anwendbar (Douglas u. King (1968), S. 306–308). Voraussetzung ist, daß die Probe bei T_2 und T_1 in einem thermodynamisch definierten Zustand vorliegt und während der Abkühlphase aufgrund der hohen Kühlrate (1000 bis 2000 Ks^{-1}) keine metastabilen Zustände eingefroren werden. Abhilfe ist in solchen Fällen nur möglich durch eine Verringerung der Kühlrate durch eine Verkleinerung des Wärmeübergangskoeffizienten zwischen Probe und Kalorimeter oder durch Überführung der metastabilen Probe in einem Lösungskalorimeter in einen thermodynamisch definierten Zustand und Durchführung einer Korrektion.

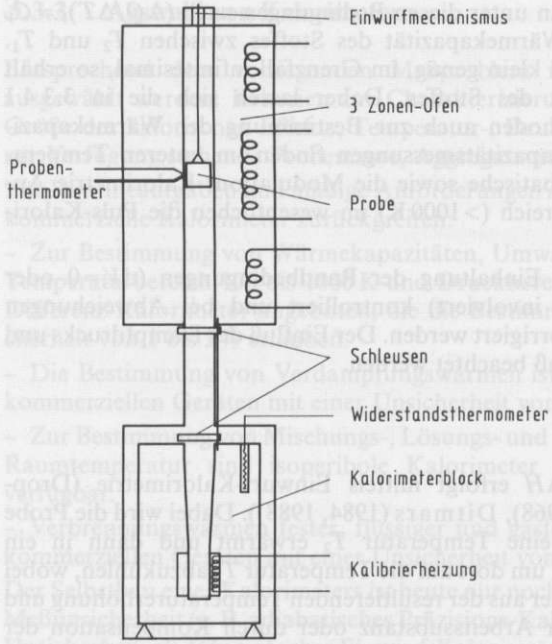

Fig. 3.39
Einwurf-Kalorimeter, hier mit elektrisch beheiztem Röhrenofen und isoperibolem Metallblock-Kalorimeter

Die Schleusen zwischen Ofen und Kalorimeter werden nur im Moment des Falls geöffnet und verhindern ansonsten einen direkten Wärmeübergang vom heißen Ofen zum Kalorimeter. Die während der Öffnungszeit der Schleuse übertragene Strahlungswärme beträgt auch bei höherer Ofentemperatur (> 1000 K) weniger als 0,1 % der von der Probe abgegebenen Wärme und muß daher nur bei Präzisionsmessungen berücksichtigt werden (Douglas u. King (1968), S. 320)).

Der während des Falls auftretende Energieaustausch mit der Umgebung muß möglichst klein und wiederholbar gestaltet werden. Er wird in einem Vorversuch zur Bestimmung der Enthalpieänderung des Probenbehälters ermittelt, wozu eine hohe und wiederholbare Fallgeschwindigkeit und ein konstanter Emissionsgrad notwendig sind. Der Einfluß der unterschiedlichen Abkühlungsgeschwindigkeiten aufgrund der größeren Wärmekapazität des gefüllten Probenbehälters im Vergleich zum leeren Probenbehälter kann im allgemeinen vernachlässigt werden (Ginnings u. a. (1950)). Verzichtet man auf einen Probenbehälter, so muß der während des Falls auftretende Wärmeverlust an die Umgebung rechnerisch berücksichtigt werden (Betz u. Frohberg (1980)).

Bei Substanzen mit merklichem Dampfdruck muß eine Korrektion um die Verdampfungswärme erfolgen. Sie kann bei Kenntnis des Dampfdrucks und seiner Temperaturabhängigkeit rechnerisch für eine einzelne Messung mittels der (exakten) Clausius-Clapeyron-Gleichung erfolgen (Eucken (1929)). Die Verdampfungswärme oder der Dampfdruck und seine Temperaturabhängigkeit müssen zu diesem Zweck nicht explizit bekannt sein, sondern können durch eine Messung mit niedrigem Behälterfüllstand und eine zweite mit hohem Füllstand aus den entsprechenden Gleichungen eliminiert werden (Douglas u. King (1968), S. 322–325; Hoge (1946); Douglas u. a. (1954)).

Die Umwandlungsenthalpie metastabiler Phasen läßt sich durch Einwurf-Kalorimetrie kalter Proben in ein warmes Kalorimeter bestimmen (Holm u. a. (1967)).

Ofen Der Ofen soll im Bereich des Probenbehälters ein homogenes Temperaturfeld erzeugen, eine genaue Temperaturbestimmung erlauben und die Möglichkeit bieten, die Probe in das Kalorimeter einfallen zu lassen. Häufig bilden Ofen und Kalorimeter eine Einheit, um Druck und Zusammensetzung der die Probe umgebenden Atmosphäre kontrollieren zu können. Die Temperaturmessung erfolgt im Temperaturbereich $\leqslant 1300$ K mittels Thermoelementen oder Pt-Widerstandsthermometern, welche in unmittelbarer Nähe der Probe angebracht sind. Daher kommt der Temperaturhomogenität des Ofens besondere Bedeutung zu. Die Temperaturbestimmung oberhalb von 1300 K erfolgt mittels optischer Pyrometrie.

Im allgemeinen kommen in diesem Temperaturbereich vertikal angeordnete Zylinderöfen mit Mehrzonenheizung aus einem Material guter Wärmeleitfähigkeit zum Einsatz. Für den Temperaturbereich bis ca. 1200 K liefert ein massiver Silberofen die besten Ergebnisse (Furukawa u. a. (1956)).

Höhere Temperaturen ($\leqslant 1800$ K) lassen sich mit Öfen mit Heizwicklungen aus Molybdän, Nickel/Chrom- oder Platin-Legierungen erreichen, darüberhinaus (bis 2800 K) kommen Graphit-Öfen zum Einsatz (Levinson (1962)). Neben den Öfen mit Widerstandsheizung werden bei hohen Temperaturen auch Öfen mit Wirbelstromheizung (Hoch u. Johnston (1961)) oder Elektronenstrahlöfen (Fredrickson u. a. (1969); Robinson u. Lacy (1985)) eingesetzt. Aufgrund der hohen chemischen Reaktivität geschmolzener Materialien bei diesen Temperaturen finden auch Verfahren Anwendung, bei denen die Probe tiegelfrei durch elektromagnetische Induktion hochfrequenten Wechselstroms in einer geeignet geformten Spule in der Schwebe gehalten und gleichzeitig geheizt wird (Bonnell u. a. (1988); Chekhovskoi (1984)).

Bei Messungen im Raumtemperaturbereich steigen aufgrund des relativ geringen Temperaturunterschieds zwischen Umgebung und Kalorimeter die Ansprüche an die Temperaturkonstanz und -messung. Zur Temperierung der Proben in diesem Temperaturbereich werden am besten thermostatisierte Umströmungsgefäße eingesetzt (Cruickshank u. a. (1968), S. 529-531).

Kalorimeter Nachdem die Probe die Temperatur des Ofens angenommen hat, fällt sie in ein Kalorimeter. Dabei kommen isoperibole, adiabatische und isotherme Kalorimeter zum Einsatz.

Isoperibole Kalorimeter Die Probe gibt ihre Energie in Form von Wärme an die Arbeitssubstanz des Kalorimeters ab, die dabei entsprechend ihrer Wärmekapazität und den Verlusten an die Umgebung („Wasserwert") erwärmt wird. Als Arbeitssubstanz finden feste (Metallblock-Kalorimeter) und flüssige Substanzen (Flüssigkeits-Kalorimeter) Anwendung.

Die Arbeitssubstanz befindet sich, um den Wärmeaustausch mit der Umgebung klein zu halten, thermisch isoliert in einer isothermen Umgebung, die im allgemeinen aus einem Flüssigkeitsthermostaten etwas oberhalb der Raumtemperatur besteht. Die thermische Isolation wird durch Konstruktionsteile geringer Wärmeleitfähigkeit mit kleinem Querschnitt für die Befestigungen (Auflagen oder Aufhängungen), durch Oberflächen geringen Emissionsgrades (polierte vergoldete Flächen), durch Strahlungsschirme, evakuierte Zwischenräume und/oder durch eine Gasfüllung mit geringem Wärmeleitvermögen (z. B. CO_2 bei vermindertem Druck, Southard (1941)) realisiert.

Die Temperaturmessung erfolgt mittels Beckmann-, Widerstands-, Quarzthermometer oder Thermistor.

Die Kalibrierung des Kalorimeters (Bestimmung des „Wasserwerts") erfolgt elektrisch, kann bei geringeren Anforderungen an die Meßunsicherheit aber auch mit einer Kalibriersubstanz (z. B. α-Al_2O_3, Ditmars u. a. (1982)) erfolgen.

Isoperiboles Flüssigkeits-Kalorimeter (Fig. 3.40) Als Arbeitssubstanz dient zumeist Wasser, dessen Volumen so gewählt wird, daß die Temperaturerhöhung im Bereich von 1 bis 5 K liegt. Zur besseren Wärmeverteilung wird die Flüssigkeit gerührt. Im allgemeinen wird die Probe in einen Auffangbehälter eingeworfen, beim direkten Einwurf in die Flüssigkeit muß ein Verspritzen und Verdampfen vermieden werden. Der Temperaturbereich dieser Kalorimeter erstreckt sich bis $T_2 \approx 300\,°C$. Die Unsicherheit hängt im wesentlichen von einer präzisen Bestimmung der Temperaturänderung der Arbeitssubstanz unter Berücksichtigung des Wärmeaustausches mit der Umgebung ab und erreicht mit verhältnismäßig geringem Aufwand 1 bis 2%.

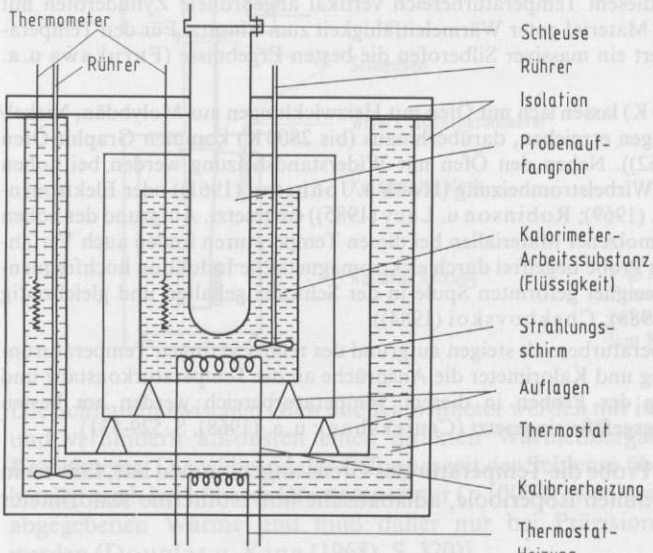

Fig. 3.40
Isoperiboles Flüssigkeits-Einwurf-Kalorimeter

Mit der einwurf-kalorimetrischen Technik läßt sich auf einfachste Weise die Enthalpiedifferenz einer Probe bei Temperaturen von wenigen hundert Grad mit einer Unsicherheit von einigen Prozent bestimmen. Dazu dient ein Dewar-Gefäß als Kalorimeter mit Wasser als Arbeitssubstanz, dessen Temperaturerhöhung beim Einwurf der Probe mit einem Quecksilberthermometer gemessen wird. Die Kalibrierung erfolgt mit Saphir (α-Al_2O_3) (Ditmars u. a. (1982)).

Das **isoperibole Metallblock-Kalorimeter** (Fig. 3.41) ist das in der Einwurf-Kalorimetrie am häufigsten verwendete Kalorimeter. In dem Metallblock befinden sich der Auffangbehälter für die Probe, ein elektrischer Kalibrierheizer und ein Thermometer. Als Arbeitssubstanz findet hauptsächlich Kupfer, aber auch Aluminium oder Nickel Anwendung. Gegenüber (ungerührten) Flüssigkeits-Kalorimetern bieten Metallblock-Kalorimeter den Vorteil der besseren Temperaturleitfähigkeit; Probleme aufgrund eingetragener Rührwärme, Verdampfen oder Verspritzen der Arbeitssubstanz treten nicht auf.

Die Temperaturmessung erfolgt lokal in einer Bohrung des Blocks mittels Widerstandsthermometer, Quarzthermometer oder Thermistor oder auch flächig mittels Thermosäule oder einer Widerstandswicklung, die um den Kalorimeterblock geführt ist. In diesem Fall läßt sich die Empfindlichkeit der Messung steigern, wenn sich die zur

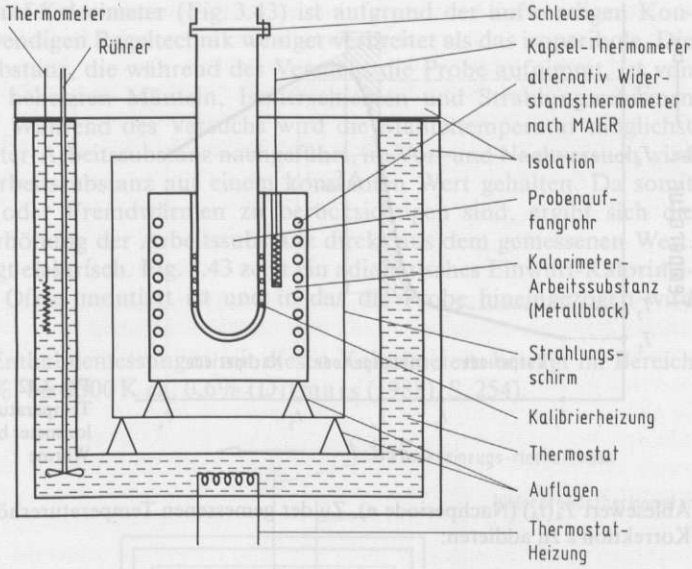

Fig. 3.41
Isoperiboles Metallblock-Einwurf-Kalorimeter

Temperaturmessung verwendete Wicklung in einer auf dem Metallblock angebrachten Brückenschaltung befindet (Maier (1930); Macleod (1967)).

Zur Kalibrierung wird in der Kalibrierheizung eine bekannte elektrische Energie freigesetzt. Um ein ähnliches Temperaturfeld wie bei dem Experiment zu erzeugen, befindet sich die Kalibrierheizung in der Wandung des Auffangbehälters.

Auswertung der isoperibolen Messungen Primäres experimentelles Resultat ist die Temperatur der Arbeitssubstanz als Funktion der Zeit (Fig. 3.42). Die Meßkurve wird unterteilt in die Vorperiode, während der die Temperaturdrift konstant und klein sein soll, die Hauptperiode, während der die eingeworfene Substanz ihre Wärme an die Arbeitssubstanz abgibt, und die Nachperiode, während der die Temperaturdrift wieder konstant sein soll und die Arbeitssubstanz ihre Wärme langsam an die Umgebung abgibt und dem Ausgangszustand zustrebt. Nur unter adiabatischen Bedingungen (s. u.) läßt sich aus der gemessenen Temperaturänderung und der Wärmekapazität der Arbeitssubstanz direkt die von der Probe abgegebene Wärme ermitteln. Bei isoperibolen Umgebungsbedingungen muß die wahre Temperaturänderung aus der gemessenen Kurve durch Bestimmung einer korrigierten Temperaturerhöhung $\Delta T + \varepsilon$ ermittelt werden. Die verschiedenen Korrektionsmethoden setzen jeweils die Gültigkeit des Newton-Abkühlungsgesetzes ($\mathrm{d}T_2/\mathrm{d}t = -k \cdot (T_2 - T_1)$) voraus. Dies ist erfüllt, wenn die Außenfläche der Arbeitssubstanz eine gleichförmige Temperatur besitzt, die mit der Thermometeranzeige übereinstimmt, und die Innenfläche der Umgebung eine gleichförmige und konstante Temperatur aufweist.

Ein analytisches Verfahren zur Berechnung der wahren (unter adiabatischen Bedingungen auftretenden) Temperaturerhöhung ist das Verfahren nach Regnault u. Pfaundler (Pfaundler (1866)).

Die mittlere Temperatur der Kalorimeter-Arbeitssubstanz soll bei exothermen Vorgängen während des Vorversuchs linear ansteigen, während des Nachversuchs linear abfallen. Die Temperatur T_i wird in konstanten Zeitabständen Δt bestimmt. Die Messung beginnt mit dem ersten Ablesewert der Vorperiode $T_1(t_1)$ (Vorperiode v). Mit dem letzten Ablesewert der Vorperiode $T_2(t_2)$ beginnt die Hauptperiode, während der die zu messende Wärmeproduktion stattfindet, die mit dem ersten Ablesewert der Nachperiode $T_3(t_3)$ endet (Hauptperiode h). Die Messung endet mit dem

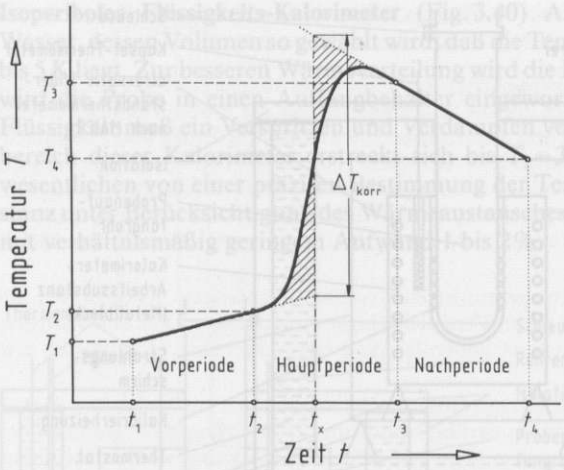

Fig. 3.42
Temperaturverlauf im isoperibolen Kalorimeter beim kurzfristigen Eintrag von Wärme

Ablesewert $T_4(t_4)$ (Nachperiode n). Zu der gemessenen Temperaturerhöhung $\Delta T = T_3 - T_2$ ist eine Korrektion ε zu addieren:

$$\Delta T_{\text{korr}} = T_3 - T_2 + \varepsilon$$

mit $\varepsilon = -(t_3 - t_2)[k(\bar{T}_n - \bar{T}_h) + G_n]$ Temperaturkorrektion nach Regnault u. Pfaundler

$$k = -\frac{(T_4 - T_3)/(t_4 - t_3) - (T_2 - T_1)/(t_2 - t_1)}{(T_4 + T_3)/2 - (T_2 + T_1)/2}$$ Newton-Abkühlungskonstante

$$\bar{T}_n = \frac{(T_4 + T_3)}{2}$$ mittlere Temperatur der Nachperiode

$$\bar{T}_h = \frac{1}{t_3 - t_2}\left[\frac{(T_2 + T_3)}{2} + \sum_{i=i(t_2+\Delta t)}^{i(t_3-\Delta t)} T_i\right]\Delta t$$ Integralmittelwert der Temperatur der Hauptperiode

$$G_n = \frac{T_4 - T_3}{t_4 - t_3}$$ Temperaturgang der Nachperiode

Dieses Korrektionsverfahren ist nur zulässig bei konstanter Abkühlungskonstante k.

Genauere Verfahren, die auch die Zunahme der Wärmekapazität des Kalorimeters nach Einwurf der Probe berücksichtigen, sind in West u. Churney (1968) beschrieben. Bei geringeren Anforderungen an die Genauigkeit kann die Temperaturerhöhung auch einfach bestimmt werden, indem die Senkrechte in t_x so gelegt wird, daß sie die Meßkurve bei $(T_3 + T_2)/2$ schneidet (Becker u. Magnus (1955), S. 496). Ein vereinfachtes Verfahren zur Ermittlung des Korrektionswertes ε ist in DIN 51900 Teil 2 (1977) beschrieben.

Graphisch läßt sich diese Bestimmung nach Dickinson (1915) durchführen, indem die Temperaturdriften der Vor- und Nachperiode in die Hauptperiode extrapoliert werden und eine Senkrechte bei t_x so gelegt wird, daß die zwischen den extrapolierten Geraden und der Meßkurve befindlichen Flächen gleich werden. Die gesuchte „adiabatische" Temperaturerhöhung ergibt sich dann aus dem Abstand der beiden Geraden bei t_x (Roth u. Becker (1956), S. 59–67).

Die Unsicherheit der Enthalpiemessungen mit sorgfältig konstruierten und betriebenen Kalorimetern dieser Bauart beträgt bis etwa 1200 K 0,2 bis 0,4% und steigt bis 3000 K auf etwa 2 bis 3% (Ditmars (1988), S. 252).

Das **adiabatische Einwurf-Kalorimeter** (Fig. 3.43) ist aufgrund der aufwendigen Konstruktion und der notwendigen Regeltechnik weniger verbreitet als das isoperibole. Die Kalorimeter-Arbeitssubstanz, die während des Versuchs die Probe aufnimmt, ist von einem oder mehreren beheizten Mänteln, Isolierschichten und Strahlungsschirmen umgeben (vgl. 3.3.4.2). Während des Versuchs wird die Manteltemperatur möglichst exakt der der Kalorimeter-Arbeitssubstanz nachgeführt, im Vor- und Nachversuch wird die Temperatur der Arbeitssubstanz auf einem konstanten Wert gehalten. Da somit keine Wärmeverluste oder Fremdwärmen zu berücksichtigen sind, ergibt sich die gesuchte Temperaturerhöhung der Arbeitssubstanz direkt aus dem gemessenen Wert. Die Kalibrierung erfolgt elektrisch. Fig. 3.43 zeigt ein adiabatisches Einwurf-Kalorimeter, das oberhalb des Ofens montiert ist und in das die Probe hineingezogen wird (Grønvold (1972)).

Die Unsicherheit der Enthalpiemessungen mit diesen Kalorimetern beträgt im Bereich 300 bis 1300 K ca. 0,3%, bis 2300 K ca. 0,6% (Ditmars (1988), S. 254).

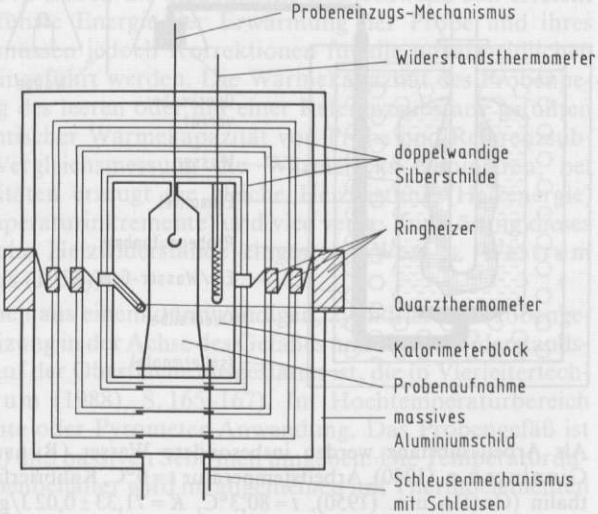

Fig. 3.43
Inverses adiabatisches Einwurf-Kalorimeter nach Grønvold (1972)

Bei **isothermen Kalorimetern** wird der eingeworfenen Probe Wärme durch einen geeigneten Effekt entzogen, so daß die Temperatur des Kalorimeters konstant bleibt. Bei der Kompensation durch eine endotherme Phasenumwandlung verursacht die von der Probe abgegebene Wärme die Veränderung einer Phasenverteilung (fest/flüssig oder flüssig/gasförmig) bei konstanter Temperatur. Der Vorteil der isothermen Phasenumwandlungs-Kalorimeter ist, daß nur eine Temperatur – die des Ofens – gemessen werden muß, die Bezugstemperatur ist durch das Phasengleichgewicht der Arbeitssubstanz gegeben und konstant. Sofern die Arbeitssubstanz in der Nähe der Raumtemperatur schmilzt/verdampft, kann auch das Wärmeleck klein gehalten werden.

Fest/flüssig-Systeme (Fig. 3.44) Das Kalorimeter besteht aus einem Probenrohr in einem Gefäß, das mit der luftfreien, reinen Arbeitssubstanz und Quecksilber vollständig gefüllt ist. Das gesamte System ist zur Gewährleistung der Gleichgewichtsbedingung von einem Thermostaten

umgeben. Um das Probenrohr wird durch ein Kühlmittel ein Mantel der festen Arbeitssubstanz erzeugt. Die von der Probe abgegebene Wärme bewirkt eine Veränderung des Phasenverhältnisses und damit aufgrund des Dichteunterschieds zwischen fester und flüssiger Phase eine Volumenänderung, die gravimetrisch über die Verdrängung oder Aufnahme einer entsprechenden Quecksilbermenge ermittelt wird. Als Kalibrierfaktor K tritt somit das Verhältnis der Schmelzwärme der Arbeitssubstanz bezogen auf die Masse Quecksilber auf, das durch elektrische Kalibrierung zu bestimmen ist.

$$K = \frac{\Delta_{\text{fus}} h \cdot \varrho_s \cdot \varrho_l}{\varrho_{\text{Hg}}(\varrho_l - \varrho_s)}$$

mit $\Delta_{\text{fus}} h$ spezifische Schmelzwärme der Arbeitssubstanz, ϱ_{Hg} Dichte des Quecksilbers, ϱ_s, ϱ_l Dichte der festen und der flüssigen Phase der Arbeitssubstanz.

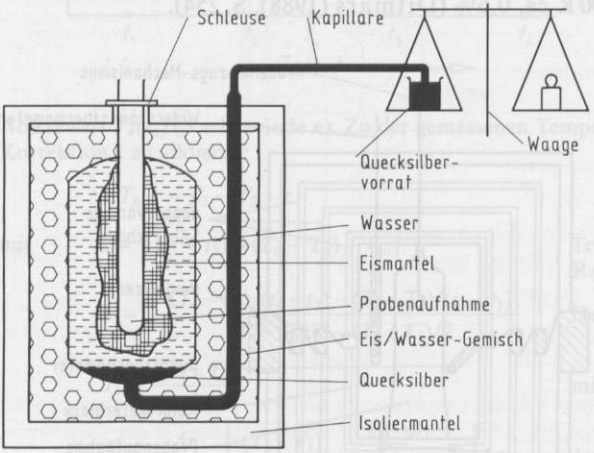

Fig. 3.44
Isothermes Einwurf-Kalorimeter
(Bunsen-Eis-Kalorimeter)

Als Arbeitssubstanz werden insbesondere Wasser (Bunsen-Eis-Kalorimeter, siehe Fig. 3.44, Ginnings u. a. (1950), Arbeitstemperatur $t = 0\,°C$, Kalibrierfaktor $K = 270{,}46 \pm 0{,}03\ J/g_{Hg}$), Naphthalin (Coffin u. a. (1950), $t = 80{,}3\,°C$, $K = 71{,}33 \pm 0{,}02\ J/g_{Hg}$) und Diphenylether (Davies u. Pritchard (1972), $t = 26{,}86\,°C$, $K = 79{,}19 \pm 0{,}02\ J/g_{Hg}$) eingesetzt, aber auch Essigsäure, Anethol, Diphenylmethan, Benzalaceton und Phenol finden Anwendung. Ausführliche Beschreibungen siehe Douglas u. King (1968), S. 310–318; Cruickshank u. a. (1968), S. 521–529.

Die Meßunsicherheit für die Enthalpiemessung mit Präzisions-Einwurf-Eis-Kalorimetern beträgt zwischen 100°C und 600°C etwa 0,02%.

Ein einfaches Eis-Kalorimeter aus Glas mit einer Meßunsicherheit von etwa 0,5% ist bei Valleé (1962) beschrieben.

Flüssig/dampfförmig-Systeme Bei diesen Kalorimetern wird der Phasenübergang flüssig/dampfförmig der Arbeitssubstanz zur Messung der Wärmemenge über die verdampfte Masse und die Verdampfungswärme bestimmt. Die pro Wärmeeinheit zu erwartende Volumenänderung ist etwa 1000mal größer als beim fest/flüssig-System, die erreichbare Genauigkeit wird jedoch durch die Druckabhängigkeit der Verdampfungswärme, durch Wärmeübertragung an die Arbeitssubstanz ohne Verdampfung und durch die Zeitverzögerung zwischen Wärmezufuhr und Dampfbildung etwa auf das gleiche Maß wie bei fest/flüssig-Systemen beschränkt (Eder (1983), S. 154–157; Ditmars (1984), S. 542; Hemminger u. Höhne (1979), S. 123–127).

3.3.4.2 Adiabatische Kalorimeter zur Bestimmung der isobaren und isochoren Wärmekapazität C_p und C_V

Die Bestimmung der isobaren oder isochoren Wärmekapazität fester und flüssiger Stoffe läßt sich auch mit den in 3.3.4.1 beschriebenen Einwurf-Kalorimetern vornehmen, indem die Enthalpie- oder Innere Energie-Funktion nach der Temperatur differenziert wird. Im unteren Temperaturbereich finden ansonsten die isoperibole, die adiabatische sowie die Modulations-Kalorimetrie Anwendung, im oberen Temperaturbereich die Puls-Kalorimetrie. Fluide werden auch in Strömungskalorimetern untersucht.

Das Prinzip der adiabatischen Kalorimetrie ist, die Temperaturerhöhung der Probe bei Zufuhr exakt bekannter elektrischer Heizenergie als Funktion der Temperatur zu messen, wobei die gesamte Energie ohne Verluste in die Probe fließen soll. Die elektrische Energie kann kontinuierlich zugeführt werden (Heizrate $\leqslant 6\,\mathrm{K\,min^{-1}}$) oder diskontinuierlich (Temperaturinkrement 1 bis 3 K). Ausführliche Beschreibungen bei Westrum u. a. (1968); Hill u. a. (1968); West u. Westrum (1968); Westrum (1988); Brooks u. Stansbury (1988); Kagan (1984). Durch die adiabatische Betriebsweise soll erreicht werden, daß die gesamte zugeführte Energie der Erwärmung der Probe und ihres Gefäßes dient. In der Realität müssen jedoch Korrektionen für die unvermeidlichen Wärmelecks (Driftkorrektion) eingeführt werden. Die Wärmekapazität des Probenbehälters wird durch eine Messung des leeren oder mit einer Referenzsubstanz gefüllten Behälters ermittelt. Nur bei identischer Wärmekapazität von Probe und Referenzsubstanz lassen sich durch die Vergleichsmessung die Wärmelecks eliminieren, bei unterschiedlichen Wärmekapazitäten erzeugt die gleiche Heizleistung (Heizenergie) unterschiedliche Heizraten (Temperaturinkremente) und vice versa. Zur Lösung dieses Problems werden unterschiedliche Heizwiderstände eingesetzt (West u. Westrum (1968), S. 342; West u. Ginnings (1958)).

Adiabatische Kalorimeter bestehen aus einem dünnwandigen, zylindrischen Probengefäß, das mit einer Widerstandsheizung in der Achse des Gefäßes und einem Widerstandsthermometer in der Achse oder auf der Oberfläche ausgestattet ist, die in Vierleitertechnik angeschlossen sind (Westrum (1988), S. 165–167). Im Hochtemperaturbereich ($\geqslant 1000$ K) finden Thermoelemente oder Pyrometer Anwendung. Das Probengefäß ist von mehreren aktiven (heizbaren) und passiven Schirmen umgeben. Die Temperaturdifferenz zwischen Schirm und Probenbehälter wird im allgemeinen mit Thermoelementen gemessen.

Temperaturinhomogenitäten innerhalb des Probengefäßes und der Schirme müssen durch Werkstoffe mit hoher Temperaturleitfähigkeit minimal gehalten werden. Zur Verringerung des Wärmeaustausches sind alle Oberflächen hochreflektierend ausgeführt; die Messungen finden im Vakuum oder in inertem Gas geringer Wärmeleitfähigkeit statt. Die Zuleitungsdrähte stellen zum einen ein Wärmeleck dar, durch das Wärme von der Probe zum Schirm fließt, zum anderen wird in den Stromzuleitungen für den Heizwiderstand Joule-Wärme frei, die zum Teil zur Probe, zum Teil zum Schirm fließt. Durch konstruktive Maßnahmen – Verwendung langer Drähte aus Material mit optimalem elektrischen und thermischen Widerstand, gute Ankopplung an den Probenbehälter auf der einen und den Schirm auf der anderen Seite, Anbringung der Potentialleitungen in der Mitte zwischen Probenbehälter und Schirm oder alternativ am Probenbehälter und am Schirm (Westrum u. a. (1968), S. 148–149; Ginnings u. West (1968), S. 127–130) – experimentelle Maßnahmen – Messung der Temperaturerhöhung bei Stromfluß durch eine Potentialleitung und eine Stromzuführung (Hemminger u. a.

(1988)) oder Messung der elektrischen Leistung der Stromdrähte durch zwei zusätzliche Potentialabgriffe (Westrum u. a. (1968), S. 149) – oder rechnerische Korrektionen – Ermittlung des Wärmeflusses entlang der Drähte und der Joule-Wärme der Stromzuführungen aus den thermophysikalischen Daten der Werkstoffe und den auftretenden Temperaturunterschieden – werden diese Effekte eliminiert oder minimiert.

Für Tieftemperaturmessungen befindet sich das Kalorimeter in einem evakuierten Behälter in einem helium-gekühlten Bad- oder Verdampferkryostat. Zur Beschleunigung des Abkühlens auf die Starttemperatur wird das Probengefäß mit einem thermischen Schalter in Verbindung gebracht oder es wird Austauschgas im Kalorimeter verwendet. Das Probengefäß wird mit Austauschgas – üblicherweise Helium – unter geringem Druck (10^{-5} bar) gefüllt. Durch Adsorption oder Desorption des Austauschgases verursachte Fremdwärmen müssen vermieden oder berücksichtigt werden (Westrum u. a. (1968); Westrum (1988)).

Im Tieftemperaturbereich (15 bis 300 K) hat sich zur besseren Ankopplung einer festen Probe die Verwendung von Kontaktfett bewährt (Martin (1987)).

Zur Untersuchung von bei Raumtemperatur flüssigen oder gasförmigen Substanzen bei tiefen Temperaturen kann das Kalorimeter mit einem Füllrohr ausgestattet sein, durch das das Untersuchungsmaterial in das Kalorimeter destilliert wird. Damit kann das Kalorimeter auch zur Bestimmung von Verdampfungswärmen eingesetzt werden, indem die bei bekannter Energiezufuhr verdampfte Substanzmenge in einem Kondensor aufgefangen und gewogen wird. Bei Verwendung fluider Substanzen ist das Probengefäß innen mit Zwischenebenen versehen, um eine gleichmäßige Temperaturverteilung zu erreichen und eine fraktionierende Kristallisation beim Abkühlen zu verhindern.

Probengefäße für Flüssigkeiten können auch interne Rührer enthalten. Wegen der starken Volumenexpansion können Messungen mit vollständig gefülltem Gefäß nur in einem kleinen Temperaturbereich ausgeführt werden. Zur Kompensation der thermi-

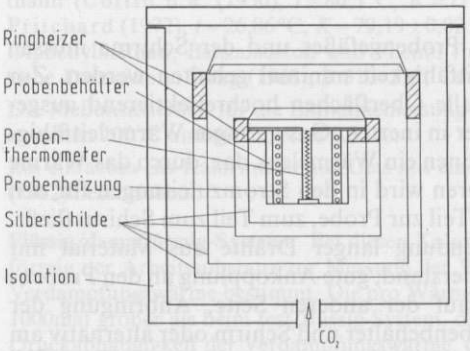

Fig. 3.45 Adiabatisches Kalorimeter für den Mitteltemperaturbereich (300 bis 800 K) nach West u. Ginnings (1958)

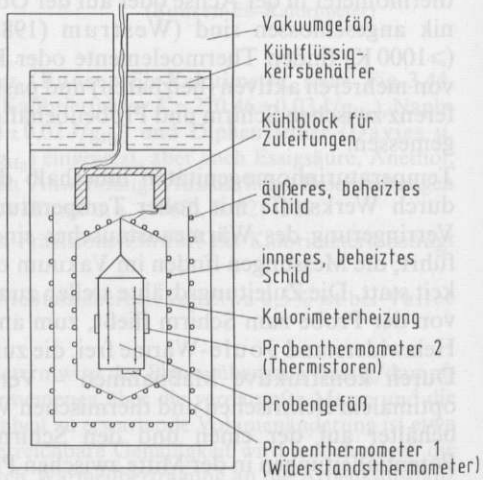

Fig. 3.46 Adiabatisches Kalorimeter für den Tieftemperaturbereich (10 bis 300 K) nach Tatsumi u. a. (1975)

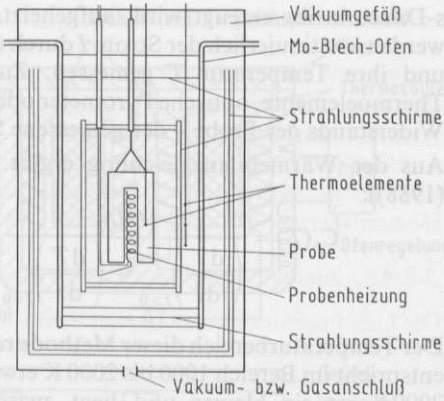

Fig. 3.47
Adiabatisches Kalorimeter für den Hochtemperaturbereich (300 bis 1900 K) nach Braun u. a. (1968)

schen Ausdehnung werden Metallfaltenbälge (Cruickshank u. a. (1968), S. 465–470) oder Zylinder/Kolben-Systeme verwendet oder bei nicht vollständig gefüllten Probengefäßen wird die Verschiebung des Dampf/Flüssigkeitsgleichgewichts rechnerisch korrigiert (s. 3.3.4.1) (Westrum u. a. (1968), S. 191–194; Ginnings u. Stimson (1968), S. 396–399).

Der Anwendungsbereich der adiabatischen Kalorimetrie reicht von etwa 0,3 bis 1900 K (s. Fig. 3.45 bis 3.47). Oberhalb von etwa 1300 K erschwert der Wärmeaustausch durch Strahlung die Einhaltung adiabatischer Bedingungen, unterhalb von 30 K ist die Regelung des adiabatischen Schirms erschwert und die Empfindlichkeit der Thermometer klein. Dort wird bevorzugt unter isoperibolen Bedingungen oder mit Modulationstechniken gearbeitet. Oberhalb von 1300 K finden die Einwurf-Kalorimetrie und Puls-Kalorimetrie zunehmende Anwendung.

Die Unsicherheit der Wärmekapazitätsbestimmung mittels sorgfältig konstruierter und betriebener adiabatischer Kalorimeter beträgt im unteren bis mittleren Temperaturbereich (ca. 10 bis 1000 K) 0,1 bis 0,5% (Tatsumi u. a. (1975); West u. Ginnings (1958); Grønvold (1967)). Im oberen Temperaturbereich (bis ca. 1900 K) steigt die Unsicherheit auf ca. 3% (Braun u. a. (1968)).

Adiabatische Kalorimeter lassen sich auch in der isoperibolen Betriebsweise betreiben (T_{Schild} = const.) oder in der kontrolliert diabatischen Betriebsweise. Bei der letzten Methode wird ein konstanter Wärmefluß zwischen Probe und Umgebung eingestellt, indem eine konstante Temperaturdifferenz zwischen Probe und Schild gehalten wird. Vorteile dieses Verfahrens sind die einfachere Regelung sowie die Möglichkeit, auch mit definierten Kühlraten zu arbeiten (Nölting (1985)).

3.3.4.3 Puls-Kalorimetrie zur Bestimmung der isobaren Wärmekapazität C_p

Aufgrund der zunehmenden Probleme in der Gleichgewichtskalorimetrie bei hohen Temperaturen hinsichtlich der Wärmeverluste, der mechanischen, elektrischen und chemischen Eigenschaften von Proben oder Werkstoffen sowie Verdampfungseffekten, ist insbesondere oberhalb von 2000 K vorteilhaft die Puls-Kalorimetrie einzusetzen. Hierbei wird die Dauer der Messung so weit verringert, daß sich die genannten negativen Effekte nicht auswirken können. Dazu wird die elektrisch leitfähige, stabförmige Probe (Rohr, Draht, Band) durch Joule-Wärme, die durch einen Stromstoß von µs- bis

s-Dauer in ihr erzeugt wird, aufgeheizt. Während der Aufheiz- und Abkühlperiode werden kontinuierlich der Strom I durch die Probe, der Spannungsabfall U an der Probe und ihre Temperatur T gemessen. Zur Temperaturmessung dienen angepunktete Thermoelemente, optische Pyrometer oder – bei bekannter Temperaturabhängigkeit des Widerstands der Probe – der gemessene Spannungsabfall.

Aus der Wärmebilanzgleichung ergibt sich für die Wärmekapazität (Cezairliyan (1988)):

$$C_p(T) = \frac{(UI)_T}{\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)_{I>0} - \left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)_{I=0}}$$

Der Temperaturbereich dieser Methode reicht von ca. 600 bis 10000 K. Ihre Unsicherheit entspricht im Bereich 1000 bis 2000 K etwa der der konventionellen Methoden, oberhalb 2000 K ist sie kleiner und liegt zwischen 2000 und 3000 K bei 2 bis 3%. Die Wiederholstreuung beträgt etwa 0,5% (Dobrosavljević u. Maglić (1989); Cezairliyan (1988), S. 349).

Wird die Temperatur mit Thermoelementen an einem Probenabschnitt gemessen, in dem die Temperatur nur noch zeitabhängig und nicht mehr ortsabhängig ist, lassen sich unter der Voraussetzung, daß der Wärmefluß entlang der Probe gegenüber der Strahlungswärme, die die Probe mit der Umgebung austauscht, vernachlässigbar ist, zusätzlich der hemisphärische Gesamtemissionsgrad $\varepsilon(T)$ sowie der elektrische Widerstand $R(T)$ bestimmen (Cezairliyan u. a. (1970), Hanitzsch (1980)). Hält man die Probenenden auf konstanter Temperatur, läßt sich weiterhin die Wärmeleitfähigkeit des Materials ermitteln (Bode (1961)). Mittels Messungen im µs-Bereich läßt sich auch die Schmelzwärme der Probe und ihre Wärmekapazität im flüssigen Zustand ermitteln (Cezairliyan u. McClure (1987)).

3.3.4.4 Dynamische Differenz-Kalorimetrie

Dynamische Differenz-Kalorimeter bestehen aus einem Proben- und einem Vergleichsprobensystem, die einem gemeinsamen Temperaturprogramm (Heizen, Kühlen, isotherm) in einer temperaturgeregelten Umgebung unterworfen werden. Sie eignen sich zur Bestimmung von charakteristischen Temperaturen von Umwandlungen oder Reaktionen, zur Bestimmung von Wärmeströmen (und damit Wärmekapazitäten) und zur Bestimmung von Umwandlungs-/Reaktionswärmen (durch Integration der gemessenen Wärmeströme über die Zeit) sowie daraus abgeleiteten Größen, z. B. reaktionskinetischen Parametern.

Man unterscheidet zwei Konstruktionsprinzipien:

Beim **Wärmestrom-Differenz-Kalorimeter** wird die Umgebungstemperatur dynamisch, im allgemeinen zeitlinear, variiert. Die aufgrund unterschiedlicher Wärmekapazität, thermischer Ankopplung und Phasenumwandlungen von Probe und Vergleichsprobe auftretende Temperaturdifferenz zwischen Probe und Vergleichsprobe wird mit den in den Probensystemen eingebauten Temperaturfühlern aufgezeichnet und ist proportional zur Differenz der Wärmeströme in die Probe und die Vergleichsprobe hinein. Dabei unterscheidet man zwei Bauformen:

Kalorimeter mit Scheibenmeßsystem (Fig. 3.48a) Probe und Vergleichsprobe befinden sich in zwei Tiegeln aus gut wärmeleitendem Material (z. B. Al, Volumen von 25 bis 200 µl) auf einer an den Ofen angekoppelten wärmeleitenden Scheibe. Die Temperaturdifferenz wird mit Thermoelementen, Thermosäulen oder Widerstandsthermometern an der Scheibe gemessen.

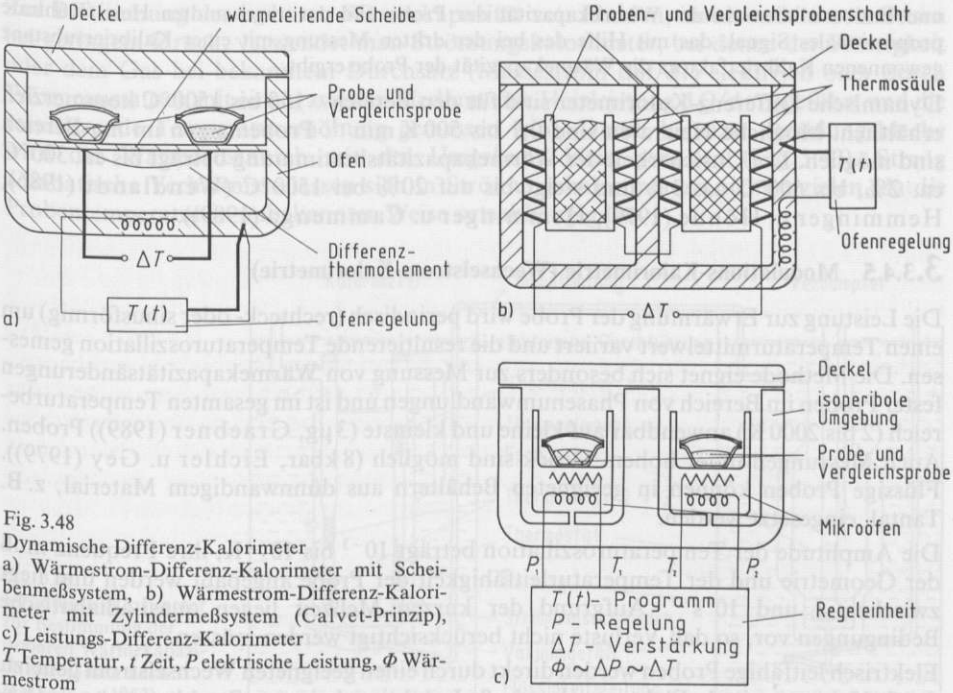

Fig. 3.48
Dynamische Differenz-Kalorimeter
a) Wärmestrom-Differenz-Kalorimeter mit Scheibenmeßsystem, b) Wärmestrom-Differenz-Kalorimeter mit Zylindermeßsystem (Calvet-Prinzip), c) Leistungs-Differenz-Kalorimeter
T Temperatur, t Zeit, P elektrische Leistung, Φ Wärmestrom

Kalorimeter mit Zylindermeßsystem (Fig. 3.48b) Probe und Vergleichsprobe befinden sich in zylinderförmigen Probenschächten von 1,5 bis 150 ml Volumen. Zur Bestimmung der Temperaturdifferenz dienen Thermosäulen zwischen Proben- und Vergleichsprobenschacht oder zwischen Probenschächten und Ofen (Calvet-Prinzip). Die Nachweisgrenze beträgt etwa 100 nW.

Beim **Leistungs-Differenz-Kalorimeter** (Fig. 3.48c) ist die Umgebungstemperatur konstant (isoperibole Betriebsart), wird zeitlinear variiert (isoperiboles Scanning) oder der Probentemperatur nachgeführt (adiabatisches Scanning). In die Probenaufnahmesysteme sind Heizelemente und Temperaturfühler integriert. Die beim Aufheizen von Probe und Vergleichsprobe auftretende Temperaturdifferenz dient als Stellgröße, um Probe und Vergleichsprobe durch Regelung der individuellen Heizleistung auf die gleiche Temperatur zu bringen. Die dazu notwendige Leistung ist das Meßsignal und entspricht dem Reaktionswärmestrom. Das Probenvolumen beträgt etwa 25 bis 1000 µl.

Diese Geräte bedürfen einer sorgfältigen Temperatur-, Wärmestrom- und Wärmekalibrierung, die unter Variation der wesentlichen Einflußgrößen (Temperatur, Heizrate, Probemasse etc.) durchzuführen ist (Höhne u.a. (1990); Cammenga u.a. (1992); Sarge u.a. (1993)). Als Kalibriersubstanzen im mittleren Temperaturbereich sind geeignet: H_2O, Ga, In, Sn, Pb, Zn, Li_2SO_4 zur Temperaturkalibrierung, Ga, In, Sn, Bi, Li_2SO_4 zur Wärmekalibrierung sowie α-Al_2O_3 zur Wärmestromkalibrierung.

Zur Bestimmung der Wärmekapazität einer Probe sind drei Messungen notwendig, wobei jeweils das gleiche Temperaturprogramm (bestehend aus Anfangsisotherme, dynamische Phase mit der eingestellten Heiz-/Kühlrate und Endisotherme) zu verwenden ist: Die erste Messung ohne Probe dient zur Bestimmung der Nullinie des Kalorimeters, die zweite mit Probe ergibt durch Differenzbildung unter Berücksichtigung einer eventuellen Verschiebung der isothermen Anfangs-

und Endbasislinien ein der Wärmekapazität der Probe und der angewandten Heiz-/Kühlrate proportionales Signal, das mit Hilfe des bei der dritten Messung mit einer Kalibriersubstanz gewonnenen Kalibrierfaktors die Wärmekapazität der Probe ergibt.

Dynamische Differenz-Kalorimeter sind für den Bereich −150 bis 1500°C kommerziell erhältlich. Mögliche Heizraten sind 0,1 bis 500 K min^{-1}. Probemassen im mg-Bereich sind möglich. Die Unsicherheit der Wärmekapazitätsbestimmung beträgt bis ca. 300°C ca. 2%, bis 600°C ca. 3% und steigt bis auf 20% bei 1500°C (Wendlandt (1986); Hemminger u. Höhne (1979); Hemminger u. Cammenga (1989)).

3.3.4.5 Modulations-Kalorimetrie (Wechselstrom-Kalorimetrie)

Die Leistung zur Erwärmung der Probe wird periodisch (rechteck- oder sinusförmig) um einen Temperaturmittelwert variiert und die resultierende Temperaturoszillation gemessen. Die Methode eignet sich besonders zur Messung von Wärmekapazitätsänderungen fester Proben im Bereich von Phasenumwandlungen und ist im gesamten Temperaturbereich (2 bis 2000 K) anwendbar auf kleine und kleinste (3 µg, Graebner (1989)) Proben. Auch Messungen unter hohem Druck sind möglich (8 kbar, Eichler u. Gey (1979)). Flüssige Proben können in geeigneten Behältern aus dünnwandigem Material, z. B. Tantal, eingesetzt werden.

Die Amplitude der Temperaturoszillation beträgt 10^{-3} bis 10^{-2} K, ihre Frequenz muß der Geometrie und der Temperaturleitfähigkeit der Probe angepaßt werden und liegt zwischen 1 und $10^4 s^{-1}$. Aufgrund der kurzen Meßzeit liegen quasi-adiabatische Bedingungen vor, so daß Verluste nicht berücksichtigt werden müssen.

Elektrisch leitfähige Proben werden direkt durch einen geeigneten Wechselstrom geheizt. Auch Heizung mittels Elektronenbeschuß, Induktionsheizung, Strahlungswärme (Laser) oder durch externe elektrische Heizungen mit geringer Wärmekapazität und guter Ankopplung an die Probe, z. B. aufgedampfte Graphitschicht, ist möglich.

Zur Temperaturmessung kann bei leitfähigen Proben ihr elektrischer Widerstand dienen. Weit verbreitet sind externe Thermoelemente und Widerstandsthermometer, die bei geeigneter Konstruktion eine geringe Trägheit und gute Ankopplung besitzen (z. B. aufgedampfter Pt-Film). Eine Analyse dieser Methode unter Berücksichtigung der thermischen Widerstände des Systems findet sich in Sullivan u. Seidel (1968).

Unter günstigen Bedingungen beträgt die Unsicherheit der Wärmekapazitätsmessung mit dieser Methode 1 bis 2%. Weitere Informationen bei Kraftmakher (1988); Eder (1983), S. 213–236.

3.3.5 Bestimmung der Änderung der Inneren Energie ΔU, Änderung der Enthalpie ΔH, isochoren Wärmekapazität C_V und isobaren Wärmekapazität C_p fluider Stoffe

Die Innere Energie- und Enthalpie-Differenz von Flüssigkeiten und Gasen höherer Dichte läßt sich mit den in 3.3.4.1, 3.3.4.2 oder 3.3.4.4 beschriebenen Methoden bestimmen, wenn das Fluid in einem druckfesten Behälter (für ΔU, Goodwin (1961)) oder volumenvariablen Behälter (für ΔH) eingesetzt wird. Korrektionen für die Ausdehnung des Behälters bzw. die Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks müssen angebracht werden. Mit diesen Kalorimetern wird die Energie- oder Enthalpiedifferenz des Fluids zwischen zwei Temperaturen bestimmt; durch den Grenzübergang zu verschwindender Temperaturdifferenz erhält man die Wärmekapazität.

Zur Bestimmung der isobaren Wärmekapazität von Fluiden, insbesondere von Gasen bei geringem Druck, verwendet man Strömungskalorimeter, bei denen der Flüssigkeit oder dem Gas bei bekanntem Durchsatz (Massestrom $\mathrm{d}m/\mathrm{d}t$) elektrisch oder durch Wärmeaustausch mit einem zweiten Medium eine Heizleistung $\mathrm{d}Q/\mathrm{d}t$ zugeführt und die resultierende Temperaturerhöhung gemessen wird. Durch beheizte Strahlungsbleche wird der Wärmeaustausch mit der Umgebung klein gehalten (Fig. 3.49). Streng adiabatische Verhältnisse lassen sich in Strömungskalorimetern nicht erzielen, da die Probentemperatur in unbekannter Weise ortsabhängig ist.

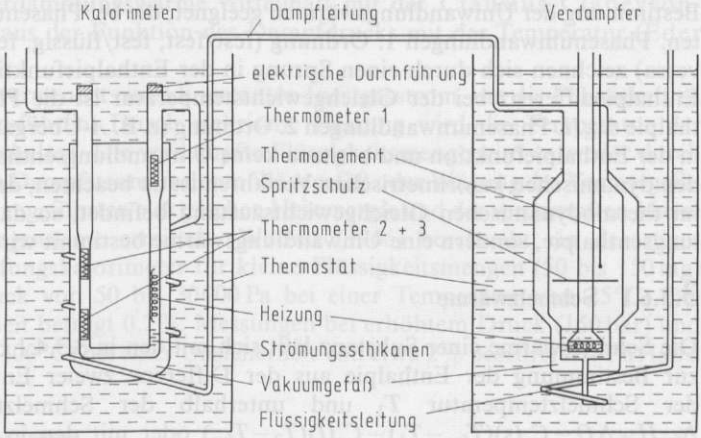

Fig. 3.49 Strömungskalorimeter zur Bestimmung der isobaren Wärmekapazität von Gasen nach Hales u. a. (1963)

Innerhalb des Kalorimeters tritt ein geringer Druckabfall $\Delta p = p_2 - p_1$ ein, so daß gilt:

$$\frac{\mathrm{d}Q/\mathrm{d}t}{\mathrm{d}m/\mathrm{d}t} = H(T_2, p_2) - H(T_1, p_1)$$

Die spezifische Wärmekapazität errechnet sich für eine mittlere Temperatur $T_\mathrm{m} = (T_1 + T_2)/2$ und einen mittleren Druck von $p_\mathrm{m} = (p_1 + p_2)/2$ nach

$$c_p(T_\mathrm{m}, p_\mathrm{m}) = \frac{1}{\mathrm{d}m/\mathrm{d}t}\left(\frac{\mathrm{d}Q/\mathrm{d}t - \mathrm{d}Q_V/\mathrm{d}t}{\Delta T - \delta\Delta p}\right)$$

wobei $\mathrm{d}Q_V/\mathrm{d}t$ die Wärmeverluste an die Umgebung beschreibt, die sich durch Variation von $\mathrm{d}m/\mathrm{d}t$ und $\mathrm{d}Q/\mathrm{d}t$ bei konstantem ΔT und Extrapolation auf $\mathrm{d}t/\mathrm{d}m = 0$ eliminieren lassen. Durch zwei Messungen bei gleichem Massestrom, wobei bei einer der gleiche Heizstrom durch ein Strom-/Spannungsdrahtpaar geschickt wird, lassen sich die Temperaturänderungen aufgrund des Joule-Thomson-Effekts $\delta\Delta p$, Änderungen der kinetischen und potentiellen Energie des Fluids sowie die in den Anschlußdrähten frei werdende Joule-Wärme berücksichtigen (Ernst u. a. (1988)).

Der Massestrom wird gravimetrisch bestimmt, bei niedrig kondensierenden Gasen nach vollständiger Kondensation in einem druckfesten Gefäß. Ein konstanter Massestrom läßt sich durch Verdampfen der kondensierten Flüssigkeit durch Zuführung einer konstanten elektrischen Leistung oder durch Regelung des Vor- und Hinterdruckes des Gasstroms einstellen (McCullough u. Waddington (1968)).

Die kleinste Unsicherheit beträgt ca. 0,05% (Ernst u. a. (1988)), der Einsatzbereich entsprechend konstruierter Kalorimeter 300 bis 450 K bei Drücken bis 1000 bar (Ernst u. a. (1989)).

Eine andere Methode zur Bestimmung der isochoren Wärmekapazität C_V von Fluiden beruht auf der Messung der Schallgeschwindigkeit (Eder (1983), S. 271).

3.3.6 Umwandlungswärmen

Die in 3.3.4 behandelten Verfahren zur Wärmekapazitätsmessung sind vielfach auch zur Bestimmung der Umwandlungswärmen geeignet, die bei Phasenumwandlungen auftreten. Phasenumwandlungen 1. Ordnung (fest/fest, fest/flüssig, fest/gasförmig und vice versa) zeichnen sich durch einen Sprung in der Enthalpiefunktion $H = H(T)$ aus. Die Enthalpiedifferenz bei der Gleichgewichtstemperatur ist die Phasenumwandlungsenthalpie $\Delta_{trs}H$. Phasenumwandlungen 2. Ordnung (z. B. Λ-Übergang) zeigen einen Knick in der Enthalpiefunktion und besitzen keine Umwandlungsenthalpie. Insbesondere bei den dynamischen kalorimetrischen Verfahren ist zu beachten, daß sich die Probe nicht im thermodynamischen Gleichgewichtszustand befindet, so daß nicht die Umwandlungsenthalpie, sondern eine Umwandlungswärme bestimmt wird (vgl. Gl. (3.50)).

3.3.6.1 Schmelzwärme

Die Schmelzwärme einer Substanz läßt sich mit den in 3.3.4.1 beschriebenen Geräten zur Bestimmung der Enthalpie aus der Differenz zweier Enthalpiewerte oberhalb der Schmelztemperatur T_2 und unterhalb der Schmelztemperatur T_1 nach $\Delta_{fus}H = \Delta Q - C_p(s)(T_{fus} - T_1) - C_p(l)(T_2 - T_{fus})$ oder mit den in 3.3.4.2 beschriebenen Geräten zur Bestimmung der Wärmekapazität nach $\Delta_{fus}H = \int C_p \mathrm{d}T$ bestimmen.

Am genauesten (Unsicherheit <0,2%, Grønvold (1978)) läßt sich die Schmelzwärme mit den in 3.3.4.2 erwähnten, kontinuierlich beheizten, adiabatischen Kalorimetern bestimmen. Hierbei wird die bei konstanter Heizleistung zwischen dem Einsetzen und dem Beenden des Schmelzvorgangs, welche anhand des Temperaturverlaufs der Probe leicht erkennbar sind, aufgewandte Energie bestimmt.

Die Verwendung von Einwurf-Kalorimetern setzt voraus, daß die Phasenumwandlung reproduzierbar abläuft. Falls die Umwandlung unvollständig ist, kann durch Lösungskalorimetrie ein definierter Endzustand hergestellt und ein Korrektionswert ermittelt werden.

Dynamische Differenz-Kalorimeter erlauben eine rasche Bestimmung von Schmelzwärmen. Die Probe (1 bis 100 mg, je nach Kalorimetertyp, s. 3.3.4.4) wird mit einer Heizrate zwischen 1 und 10 K min^{-1} über die Umwandlungstemperatur erwärmt. Während des Schmelzvorgangs fließt ein erhöhter Wärmestrom in die Probe. Durch Integration des Wärmestromsignals über die Zeit zwischen Peakanfang und Peakende erhält man die Schmelzwärme. Um eine Unsicherheit von 1–2% zu erreichen, muß das Kalorimeter elektrisch oder mit den bekannten Schmelzwärmen einiger Kalibriersubstanzen kalibriert sein. Auch die Umwandlungstemperatur läßt sich aus dem Peakanfang bestimmen, wobei die Heizratenabhängigkeit zu berücksichtigen ist (Höhne u. a. (1990)).

3.3.6.2 Verdampfungswärme

Zur Messung der Verdampfungswärme kommen isoperibole, isotherme oder adiabatische Kalorimeter zum Einsatz. Die direkt im Kalorimeter befindliche Flüssigkeit wird

durch Zuführung einer bekannten elektrischen Leistung langsam verdampft, wobei der Dampf zur Massebestimmung über eine thermostatisierte Leitung in einen abnehmbaren Wägekondensor geleitet wird. Adiabatische Kalorimeter liefern Ergebnisse geringster Unsicherheit (<0,1%), wenn durch Messung bei unterschiedlichen Heizleistungen die Wärmeverluste bestimmt werden.

Die in Strömungskalorimetern für Wärmekapazitätsbestimmungen an dampfförmigen Substanzen (s. 3.3.5, Fig. 3.49) verwendeten Verdampfer können auch zur Bestimmung der Verdampfungswärme der Substanz dienen (Hales u. a. (1963); McCullough u. Waddington (1968); Ginnings u. Stimson (1968)). Bei höheren Temperaturen bestimmt man die Verdampfungswärme vorteilhaft mit der Clausius-Clapeyron-Beziehung (s. 3.2.4.2) aus der Funktion des Dampfdrucks mit der Temperatur (Eder (1983), S. 461).

Eine andere Methode verwendet einen konstanten Inertgasstrom, um die Flüssigkeit zu verdampfen und mitzuführen. Durch elekrische Heizung wird die Temperatur der Flüssigkeit konstant gehalten. Die verdampfte Flüssigkeitsmenge wird entweder durch Kondensation aus dem Dampfstrom in einem Wägegefäß oder Wägung des Vorratsgefäßes bestimmt. Aus der zugeführten elektrischen Heizenergie und der verdampften Masse wird die Verdampfungswärme ermittelt. Wadsö (1966) beschreibt ein derartiges isoperiboles Verdampfungskalorimeter für kleine Flüssigkeitsmengen (50 bis 150 mg) und einem Dampfdruck von 50 bis 30000 Pa bei einer Temperatur von 25°C. Die angegebene Unsicherheit beträgt 0,2%. Messungen bei erhöhtem Druck (150 bar) und erhöhter Temperatur (400°C) bei einer Unsicherheit von etwa 2% beschreiben Parisod u. Plattner (1982).

3.3.6.3 Sublimationswärmen

Die Sublimationswärme wird im allgemeinen über die Clausius-Clapeyron-Gleichung (s. 3.2.4.2) aus dem Sublimationsdruck bei verschiedenen Temperaturen ermittelt, kann jedoch bei genügend hohem Dampfdruck auch kalorimetrisch mit einem der in 3.3.6.2 genannten Instrumente bestimmt werden.

3.3.6.4 Andere Phasenumwandlungswärmen

Andere Phasenumwandlungswärmen, z. B. von fest/fest-Umwandlungen, lassen sich mit geeigneten, oben beschriebenen Verfahren ebenfalls bestimmen.

3.3.7 Mischungs-, Lösungs-, Verdünnungswärmen

3.3.7.1 Thermodynamische Mischungsgrößen

Die kalorischen Zustandsgrößen und die davon abgeleiteten Größen realer Mischungen setzen sich aus den partiellen Größen, die von den Konzentrationen sämtlicher Bestandteile der Mischung abhängig sind, zusammen.

Als mittlere molare Mischungswärme $\Delta\bar{H}^{\mathrm{E}}$ eines Gemisches bezeichnet man die Enthalpieänderung, die bei der homogenen Mischung reiner Komponenten, bezogen auf 1 Mol Gemisch, auftritt:

$$\Delta\bar{H}^{\mathrm{E}} = \bar{H}_{\mathrm{real}} - \bar{H}_{\mathrm{ideal}} = \sum (H_i - H_i^*) x_i$$

mit H_i^* als molarer Enthalpie der reinen Komponente i im gleichen Aggregatzustand.

Bei der Lösung eines festen oder gasförmigen Stoffes in einem Lösemittel zu 1 Mol Lösung der Konzentration x_2 tritt die integrale Mischungswärme $\Delta\bar{H}$ auf, die sich aus der mittleren molaren Mischungswärme und der Schmelz- bzw. Kondensationswärme des gelösten Stoffes $\Delta_{trs}H$ zusammensetzt:

$$\Delta\bar{H} = \Delta\bar{H}^{E} + x_2\Delta_{trs}H$$

Beim Verdünnen einer Lösung der Konzentration x_2^{I} auf die Konzentration x_2^{II} tritt die intermediäre Verdünnungswärme $\Delta H^*/n_2$ auf:

$$\frac{\Delta H^*}{n_2} = \left(\frac{\Delta H}{n_2}\right)_{x_2^{II}} - \left(\frac{\Delta H}{n_2}\right)_{x_2^{I}}$$

Der Grenzwert $\lim\limits_{x_2^{II}\to 0} \frac{\Delta H^*}{n_2}$ wird als integrale Verdünnungswärme bezeichnet.

Die differentiellen Größen erhält man durch partielle Ableitung der entsprechenden Größen nach den Stoffmengen, d. h. $(\partial Y/\partial n_1)_{n_2}$ (Kortüm u. Lachmann (1981), S. 114–123).

3.3.7.2 Experimentelle Bestimmung

Mischungs- und Verdünnungswärmen Kalorimeter zur Bestimmung von Mischungs- und Verdünnungswärmen lassen sich unterteilen in diskontinuierlich arbeitende Geräte, bei denen das Lösemittel vorgelegt und der zu lösende Stoff inkrementweise oder kontinuierlich zugegeben wird, und kontinuierlich arbeitende Strömungskalorimeter, bei denen die Konzentration beider Komponenten variiert werden kann. Beide Typen können isoperibol oder isotherm betrieben werden. Die speziell in der Mischungskalorimetrie zu berücksichtigenden Probleme sind die Forderung einer zuverlässigen Trennung der Komponenten vor der Zumischung, einer vollständigen Durchmischung nach der Zumischung und der Berücksichtigung der Dampfdruckänderung der Mischung.

Die Trennung der Komponenten erfolgt durch eine Membran aus Glas oder Metall oder durch eine Sperrflüssigkeit, im allgemeinen Quecksilber. Bei Strömungskalorimetern muß die Strömungsgeschwindigkeit groß genug sein, um eine Rückmischung durch Diffusion zu verhindern. Die vollständige Durchmischung wird mit einem wirksamen Rührer oder durch Kippen oder Schütteln des Mischgefäßes erreicht. Da der Dampfdruck einer Mischung von ihrer Zusammensetzung abhängt und die Verdampfungs- bzw. Kondensationswärme erheblich größer als die Mischungswärme ist, muß bei der experimentellen Bestimmung mittels diskontinuierlicher Kalorimeter eine Dampfdruckkorrektion angebracht oder der Dampfraum über der Mischung eliminiert werden. Dies wird durch einen Abschluß mit einer Quecksilberdichtung, einen Faltenbalg oder durch die Verdrängung der Mischung durch eine Kapillare sowie durch die Verwendung entgaster Flüssigkeiten erreicht. Die Temperaturänderung während des Mischvorgangs wird mit Widerstandsthermometern oder Thermistoren gemessen und dient bei isoperiboler Betriebsart nach Kalibrierung mit elektrischer Energie direkt zur Ermittlung der Mischungswärme. Die wahre (unter adiabatischen Bedingungen auftretende) Temperaturänderung ergibt sich durch ein Extrapolationsverfahren wie in 3.3.4.1 beschrieben.

Ein isoperiboles Kalorimeter mit Metallmembran zur Trennung der Komponenten, Rührer und Faltenbalg zur Volumenkompensation und einer Unsicherheit von 0,25% beschreiben Anderson u. Prausnitz (1961). Larkin u. McGlashan (1961) beschrei-

ben ein Kalorimeter mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit, bei dem die Vermischung durch Kippen erfolgt, mit ähnlicher Unsicherheit. Der Konzentrationsbereich wird bei diesen Kalorimetern in diskreten Schritten erfaßt.

Kontinuierlich arbeitende Mischungskalorimeter mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit beschreiben Stokes u. a. (1969). Eine Überlaufmethode wenden Becker u. Kiefer (1969) an. Dieses Kalorimeter arbeitet mit konstantem Volumen. Die einfließende eine Komponente verdrängt dabei ein ähnliches Volumen der Mischung. Der Wärmeeffekt wird thermoelektrisch kompensiert. Bei diesen Kalorimetern wird eine Komponente vorgelegt und die zweite inkrementweise zugegeben. In zwei Arbeitsgängen kann damit der gesamte Konzentrationsbereich erfaßt werden.

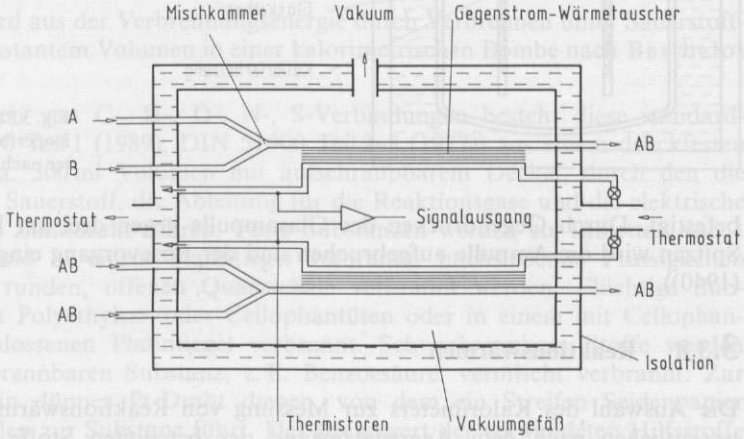

Fig. 3.50 Strömungskalorimeter zur Bestimmung von Mischungswärmen nach Picker u. a. (1969)

Strömungskalorimeter bieten bei geeigneter Konstruktion den Vorteil einer schnelleren Messung und eines geringeren Materialverbrauchs bei nahezu gleicher Unsicherheit wie die kontinuierlichen Verdrängungskalorimeter (Fig. 3.50). Dabei wird der gesamte Konzentrationsbereich in einem Versuch durchfahren, indem die Konzentration der Komponenten durch Dosierpumpen vorgegeben wird. Zur Eliminierung von mechanischen Wärmeleistungen der strömenden Flüssigkeit und externer Störungen wird die Temperaturerhöhung in der Mischkammer, in der die beiden reinen Komponenten zusammentreffen, in Differenz zu einer identischen Kammer gemessen, die von der Mischung durchströmt wird (Elliott u. Wormald (1976); Picker u. a. (1969)).

Die Strömungskalorimetrie eignet sich auch zur Bestimmung von Mischungswärmen bei erhöhten Temperaturen (273 bis 479 K) und Drücken (0,1 bis 400 bar) (Christensen u. a. (1981)) mit einer Unsicherheit von 0,5%.

Lösungswärmen fester Stoffe Die bei der Lösung fester Stoffe in einem Lösemittel auftretende Wärme läßt sich mit hoher Präzision mittels isoperiboler Kalorimeter messen (Fig. 3.51). Dabei befindet sich die Probe in einer dünnwandigen Glasampulle von ca. 2 ml Volumen in einem lösemittel-gefüllten, gerührten Dewar-Gefäß, das sich in einem Thermostaten befindet. Die Glasampulle ist an einem nach außen führenden Stab

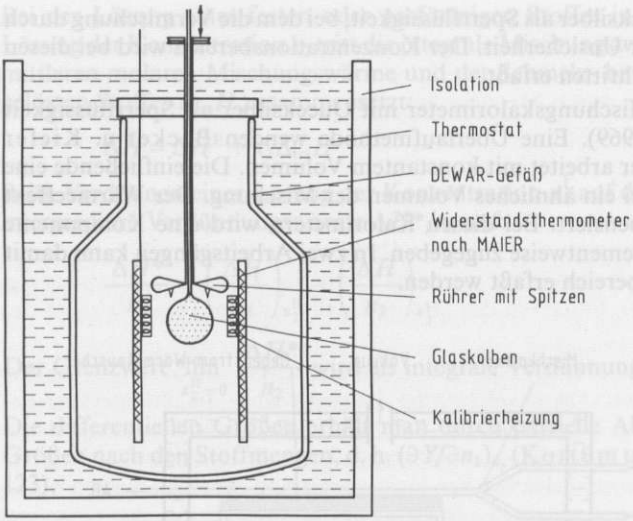

Fig. 3.51
Isoperiboles Lösungskalorimeter nach Southard (1940)

befestigt. Durch Gegendrücken der Glasampulle gegen drei am Rührer befindliche Spitzen wird die Ampulle aufgebrochen und der Lösevorgang eingeleitet (Southard (1940)).

3.3.8 Reaktionswärmen

Die Auswahl des Kalorimeters zur Messung von Reaktionswärmen richtet sich im wesentlichen nach dem Aggregatzustand der beteiligten Stoffe und der Art der Aktivierung der chemischen Reaktion.

Reaktionen unter Beteiligung fluider Eduktphasen lassen sich in Mischungs- und Strömungskalorimetern durchführen. Verbrennungsreaktionen fester und flüssiger Stoffe werden in Bomben-Kalorimetern erfaßt, gasförmiger Stoffe in entsprechenden Strömungskalorimetern. Thermisch aktivierte chemische Reaktionen lassen sich an nur wenigen Milligramm Substanz in Dynamischen-Differenz-Kalorimetern durchführen. Bei geeigneter Konstruktion erlauben diese Geräte auch die Untersuchung lichtinduzierter Reaktionen, z. B. Photopolymerisationen.

3.3.8.1 Verbrennungswärmen

Verbrennungsreaktionen sind technisch und wissenschaftlich besonders interessante chemische Reaktionen. Die experimentell bestimmte Verbrennungswärme einer Substanz erlaubt die Ermittlung von Standardbildungsenthalpien. Über Kreisprozesse lassen sich auch Standardbildungsenthalpien von Substanzen sowie die Reaktionsenthalpie chemischer Reaktionen berechnen, die der experimentellen Untersuchung nicht direkt zugänglich sind.

Brennwert fester und flüssiger Brennstoffe Der Brennwert ist nach DIN 5499 (1972) der negative Wert der bei vollständiger Verbrennung eines Brennstoffes freiwerdenden Wärme, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind:

- Die Temperatur des Brennstoffes und der Verbrennungsluft vor dem Verbrennen und die der Verbrennungsprodukte ist 25 °C.
- Das vor dem Verbrennen im Brennstoff vorhandene Wasser und das beim Verbrennen wasserstoffhaltiger Verbindungen gebildete Wasser liegen im flüssigen Zustand vor.
- Die Verbrennungsprodukte von Kohlenstoff und Schwefel treten als Kohlendioxid und Schwefeldioxid im gasförmigen Zustand auf.
- Eine Oxidation des Stickstoffs findet nicht statt.

Für den Heizwert gelten dieselben Versuchsbedingungen mit der Ausnahme, daß das vor und nach dem Verbrennen vorliegende Wasser im dampfförmigem Zustand bei 25 °C vorliegen muß. Der Heizwert wird im allgemeinen aus dem Brennwert nach dem in DIN 5499 (1972) festgelegten Verfahren berechnet.

Der Brennwert wird aus der Verbrennungsenergie durch Verbrennen unter Sauerstoffüberdruck bei konstantem Volumen in einer kalorimetrischen Bombe nach Berthelot bestimmt.

Für Verbrennungen von C-, H-, O-, N-, S-Verbindungen besteht diese standardmäßig (DIN 51900 Teil 1 (1989); DIN 51900 Teil 2–3 (1977)) aus einem druckfesten Stahlgefäß von ca. 300 ml Volumen mit aufschraubbarem Deckel, durch den die Zuleitung für den Sauerstoff, die Ableitung für die Reaktionsgase und die elektrische Zuleitung für den Zünddraht führen. Feste Substanzen werden zu Tabletten von 1 bis 2 g gepreßt und in einem Platintiegel verbrannt, hochsiedende Flüssigkeiten können in einer runden, offenen Quarzschale verbrannt werden. Flüchtige Substanzen werden in Polyethylen- oder Cellophantüten oder in einem mit Cellophan-Klebeband verschlossenen Platintiegel verbrannt. Schwerbrennbare Stoffe werden mit einer leicht brennbaren Substanz, z. B. Benzoesäure, vermischt verbrannt. Zur Zündung kann ein dünner Pt-Draht dienen, von dem ein Streifen Seidenpapier oder Baumwollfaden zur Substanz führt. Der Brennwert der verwendeten Hilfsstoffe muß bekannt sein und von dem Resultat der Messung subtrahiert werden. Die Bombe wird mit Sauerstoff von 25 bis 35 bar und 1 bis 5 ml Wasser gefüllt. Die Substanz wird durch einen Stromstoß, der den Pt-Draht zum Glühen bringt, gezündet.

Als Kalorimeter werden isoperibole oder adiabatische, aneroide oder wassergefüllte Geräte verwendet, die auch kommerziell und automatisiert erhältlich sind. Bei isoperibolen Bomben-Kalorimetern ist der Wärmeaustausch mit der Umgebung durch eine Temperaturkorrektion, z. B. nach Regnault u. Pfaundler, s. 3.3.4.1, zu berücksichtigen. Als Thermometer dienen Beckmann-, Widerstands- oder Quarzthermometer. Der Kalibrierfaktor des Kalorimeters (Wärmekapazität, „Wasserwert") wird durch Verbrennen einer Referenzsubstanz ermittelt (z. B. Benzoesäure 39i des National Institute of Standards and Technology (NIST), USA). Die Unsicherheit bei der Ermittlung des Kalibrierfaktors mittels NIST-Benzoesäure beträgt etwa 0,02 %.

Geringere Substanzmengen werden für Mikrobomben von 4,5 bis 100 ml Volumen benötigt. Enthalten die zu verbrennenden Substanzen neben C, H, O noch N, S, Halogene oder Metalle, ist zur Einstellung eines definierten Endzustands der Verbrennung, d. h. zur Überführung der Verbrennungsprodukte in eine definierte Lösung, eine rotierende Bombe notwendig.

Genaue Beschreibungen bei Rossini (1956a); Skinner (1962); Cox u. Pilcher (1970), Sunner u. Månsson (1979).

Brennwert gasförmiger Stoffe Zur Bestimmung dienen Gas-Kalorimeter, in denen das Gas unter konstantem Druck bei konstantem Durchfluß verbrannt wird (Strömungskalorimeter). Brenngas, Verbrennungsluft und Abgas müssen mit Wasserdampf gesättigt sein. Die Verbrennungswärme wird über einen Wärmetauscher von einem Wärmeträger (Wasser oder Luft) mit konstanter Durchflußrate aufgenommen, dessen Temperaturerhöhung gemessen wird.

Kommerziell erhältlich sind sogenannte Hand-Kalorimeter und selbsttätige (automatische) Kalorimeter. Bei den diskontinuierlich arbeitenden Hand-Kalorimetern nach Reineke oder Junkers wird die Temperaturänderung mit Quecksilberthermometern gemessen und die den Wärmetauscher durchfließende Wassermenge durch Wägung bestimmt. Das Gasvolumen bestimmt man mit Hilfe eines Meßzylinders, aus dem das Gas durch zufließendes Wasser zum Brenner gedrängt wird (Reineke-Kalorimeter) oder mit einem Gaszähler (Junkers-Kalorimeter). In den selbsttätigen Gas-Kalorimetern nach Reineke und Junkers wird das Verhältnis von Wasser- und Gasdurchfluß vorgegeben und die Temperaturdifferenz am Wärmetauscher mit einer Thermosäule gemessen. Die Reduktion des Gaszustandes auf den Normzustand erfolgt mittels eines sogenannten Umwerters. Bei den selbsttätigen Gas-Kalorimetern nach Foster-Cambridge oder Cutler-Hammer werden Gas, Verbrennungsluft und Wärmeträgerluft durch mechanisch gekoppelte Naßdurchflußmesser in einem vorgegebenen Volumenverhältnis gehalten, das von Druck und Temperatur unabhängig ist. Die Temperaturdifferenz am Wärmetauscher wird mit zwei Widerstandsthermometern gemessen und ist dem Brennwert des Gases direkt proportional.

Zur Kalibrierung dienen Kalibriergase mit definierter Zusammensetzung und definiertem Brennwert. Die Meßunsicherheit dieser Geräte liegt bei etwa 0,5%.

Genauere Werte lassen sich mit diskontinuierlich betriebenen Verbrennungs-Kalorimetern erzielen, bei denen die Verbrennungswärme an ein isoperiboles Wasser-Kalorimeter abgegeben wird. Die Unsicherheit beträgt etwa 0,1% (Hyde u. Jones (1960); Pilcher (1979); Rossini (1956b)).

3.3.8.2 Adsorptionswärmen

Die bei der Adsorption von Gasen oder Flüssigkeiten an Adsorbentien auftretende Wärme läßt sich mit Mischungskalorimetern nach 3.3.7.2 bestimmen. Die Masse des adsorbierten Fluids wird durch Wägung oder simultan volumetrisch ermittelt (Gravelle (1977); Della Gatta (1985)).

3.3.9 Drosselkoeffizienten

Neben kalorimetrischen Methoden zur direkten experimentellen Bestimmung des isenthalpischen oder isothermen Drosselkoeffizienten ergeben sich die Drosselkoeffizienten auch aus den pVT-Daten (Spannungskoeffizient bzw. Ausdehnungskoeffizient) der Substanz.

Isenthalpischer Drosselkoeffizient Zur Bestimmung des Drosselkoeffizienten bei konstanter Enthalpie (isenthalp) δ wird das zu untersuchende Fluid von einem Kompressor mit Regelventil auf hohen Druck verdichtet und in einem Wärmetauscher auf die gewünschte Anfangstemperatur gebracht. Dazu eignet sich die gleiche Versuchsapparatur wie zur Bestimmung der Wärmekapazität C_p, bei der lediglich die Meßstrecke ausgetauscht wird. Die Meßstrecke besteht aus einer Drosselstrecke (Nadelventil, poröser Pfropfen oder Glasfritte), in der die Druckabsenkung erfolgt, jeweils einem Widerstandsthermometer davor und dahinter sowie einem Differenzdruckmanometer.

Zur Vermeidung von Wärmeverlusten an die Umgebung ist die Meßstrecke von einem Strahlungsschild und einem heizbaren adiabatischen Mantel umgeben. Die Bestimmung der überströmten Masse erfolgt gravimetrisch. Nebeneffekte (Wärmeverluste) können durch Variation des Massestroms und der Öffnung der Drossel erkannt und eliminiert werden (Bier u. a. (1974); Franz u. Grigull (1972)).

Isothermer Drosselkoeffizient Zur Messung des Drosselkoeffizienten bei konstanter Temperatur (isotherm) ε dient die gleiche Apparatur wie zur Bestimmung des isenthalpischen Drosselkoeffizienten, bei der durch eine zusätzliche Heizung an oder kurz hinter der Drosselstelle die Temperatur des Fluids konstant gehalten wird. Die elektrische Leistung entspricht dann der isothermen Enthalpieänderung (Al-Bizreh u. Wormald (1977); Clarke u. a. (1979)).

Literatur zu 3.3

Al-Bizreh, N.; Wormald, C. J. (1977): The isothermal Joule-Thomson coefficients of benzene and cyclohexane. J. Chem. Thermodyn. **9**, 749–764

Anderson, R.; Prausnitz, J. M. (1961): High Precision, Semimicro, Hydrostatic Calorimeter for Heats of Mixing of Liquids. Rev. Sci. Instr. **32**, 1224–1229

Becker, F.; Kiefer, M. (1969): Kontinuierliche Bestimmung von Mischungswärmen durch isotherme Enthalpietitration. Z. Naturforsch. A **24**, 7–17

Becker, F.; Magnus, A. (1955): Calorimetrische Methoden. In: Müller, E. (Hrsg.) Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl). Band III. Physikalische Methoden, Teil 1. 4. Auflage. Stuttgart: Thieme, S. 483–544

Betz, G.; Frohberg, M. G. (1980): Enthalpy measurements on solid and liquid molybdenum by levitation calorimetry. High Temp. – High Pressures **12**, 169–178

Bier, K.; Ernst, G.; Maurer, G. (1974): Flow apparatus for measuring the heat capacity and the Joule-Thomson coefficient of gases. J. Chem. Thermodyn. **6**, 1027–1037

Bode, K.-H. (1961): Eine neue Methode zur Messung der Wärmeleitfähigkeit von Metallen bei hohen Temperaturen. Allg. Wärmetechnik **10**, 110–120, 125–142

Bonnell, D. W.; Montgomery, R. L.; Stephenson, B.; Sundareswaran, P. C.; Margrave, J. L. (1988): Levitation Calorimetry. In: Ho, loc. cit., S. 265–298

Braun, M.; Kohlhaas, R.; Vollmer, O. (1968): Zur Hochtemperatur-Kalorimetrie von Metallen. Z. Angew. Phys. **25**, 365–372

Brooks, C. R.; Stansbury, E. E. (1988): Adiabatic Calorimetry Above 300 K. In: Ho, loc. cit., S. 191–241

Cammenga, H. K.; Eysel, W.; Gmelin, E.; Hemminger, W.; Höhne, G. W. H.; Sarge, S. M. (1992): Die Temperaturkalibrierung dynamischer Kalorimeter. II. Kalibriersubstanzen. PTB-Mitt. **102**, 13–18

Cezairliyan, A. (1988): Pulse Calorimetry. In: Ho, loc. cit., S. 323–353

Cezairliyan, A.; McClure, J. L. (1987): A Microsecond-Resolution Transient Technique for Measuring the Heat of Fusion of Metals: Niobium. Int. J. Thermophys. **8**, 577–592

Cezairliyan, A.; Morse, M. S.; Berman, H. A.; Beckett, C. W. (1970): High-Speed (Subsecond) Measurement of Heat Capacity, Electrical Resistivity, and Thermal Radiation Properties of Molybdenum in the Range 1900 to 2800 K. J. Res. Nat. Bur. Stand. A **74**, 65–92

Chekhovskoi, V. Y. (1984): Levitation Calorimetry. In: Maglić u. a., loc. cit., S. 555–589

Christensen, J. J.; Hansen, L. D.; Izatt, R. M.; Eatough, D. J.; Hart, R. M. (1981): Isothermal, isobaric, elevated temperature, high-pressure, flow calorimeter. Rev. Sci. Instr. **52**, 1226–1231

Clarke, P. H.; Francis, P. G.; George, M.; Phutela, R. C.; Roberts, G. K. S. C. (1979): Flow calorimeters for the measurement of the isothermal Joule-Thomson coefficient of benzene and of cyclohexane vapour. J. Chem. Thermodyn. **11**, 125–139

Coffin, C. C.; Devins, J. C.; Dingle, J. R.; Greenblatt, J. H.; Ingraham, T. R.; Schrage, S. (1950): An 80°C isothermal calorimeter. Can. J. Res. B **28**, 579–592

Cox, J. D.; Pilcher, G. (1970): Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds. London, New York: Academic Press

Cruickshank, A. J. B.; Ackermann, T.; Giguère, P. A. (1968): Heat Capacity of Liquids and Solutions Near Room Temperature. In: McCullough u. Scott, loc. cit., S. 421–535

Davies, J. V.; Pritchard, H. O. (1972): The properties of diphenyl-ether calorimeters. J. Chem. Thermodyn. **4**, 9–22

Della Gatta, G. (1985): Direct determination of adsorption heats. Thermochim. Acta **96**, 349–363

Dickinson, H. C. (1915): Combustion calorimetry and the heats of combustion of cane sugar, benzoic acid, and naphthalene. Bull. Bur. Stand. **11**, 189–257

DIN 5499 (1972): Brennwert und Heizwert. Begriffe. Berlin, Köln: Beuth

DIN 51900 Teil 1 (1989): Prüfung fester und flüssiger Brennstoffe. Bestimmung des Brennwertes mit dem Bomben-Kalorimeter und Berechnung des Heizwertes. Allgemeine Angaben, Grundgeräte, Grundverfahren. Berlin: Beuth

DIN 51900 Teil 2 (1977): Prüfung fester und flüssiger Brennstoffe. Bestimmung des Brennwertes mit dem Bomben-Kalorimeter und Berechnung des Heizwertes. Verfahren mit isothermem Wassermantel. Berlin, Köln: Beuth

DIN 51900 Teil 3 (1977): Prüfung fester und flüssiger Brennstoffe. Bestimmung des Brennwertes mit dem Bomben-Kalorimeter und Berechnung des Heizwertes. Verfahren mit adiabatischem Mantel. Berlin, Köln: Beuth

Ditmars, D. A. (1984): Heat-Capacity Calorimetry by the Method of Mixtures. In: Maglić u. a., loc. cit., S. 527–553

Ditmars, D. A. (1988): Drop Calorimetry Above 300 K. In: Ho, loc. cit., S. 243–263

Ditmars, D. A.; Ishihara, S.; Chang, S. S.; Bernstein, G.; West, E. D. (1982): Enthalpy and Heat-Capacity Standard Reference Material: Synthetic Sapphire (α-Al_2O_3) from 10 to 2250 K. J. Res. Nat. Bur. Stand. **87**, 159–163

Dobrosavljević, A. S.; Maglić, K. D. (1989): Evaluation of a direct pulse heating method for measurement of specific heat and electric resistivity in the range 300–1900 K. High Temp. – High Pressures **21**, 411–421

Douglas, T. B.; Furukawa, G. T.; McCoskey, R. E.; Ball, A. F. (1954): Calorimetric Properties of Normal Heptane From 0° to 520°K. J. Res. Nat. Bur. Stand. **53**, 139–153

Douglas, T. B.; King, E. G. (1968): High-temperature Drop Calorimetry. In: McCullough u. Scott, loc. cit., S. 293–331

Eder, F. X. (1983): Arbeitsmethoden der Thermodynamik. Band II. Thermische und kalorische Stoffeigenschaften. Berlin, Heidelberg, New York: Springer

Eichler, A.; Gey, W. (1979): Method for the determination of the specific heat of metals at low temperatures under high pressures. Rev. Sci. Instr. **50**, 1445–1452

Elliott, K.; Wormald, C. J. (1976): A precision differential flow calorimeter. The excess enthalpy of benzene + cyclohexane between 280.15 K and 393.15 K. J. Chem. Thermodyn. **8**, 881–893

Ernst, G.; Bräuning, G.; Lai, J.-F. (1988): Calorimetric determination of the deviation between the International Practical Temperature Scale 1968 and the Thermodynamic Temperature Scale. Can. J. Chem. **66**, 999–1004

Ernst, G.; Maurer, G.; Wiederuh, E. (1989): Flow calorimeter for the accurate determination of the isobaric heat capacity at high pressures; results for carbon dioxide. J. Chem. Thermodyn. **21**, 53–65

Eucken, A. (1929): Energie- und Wärmeinhalt. In: Wien, W.; Harms, F. (Hrsg.): Handbuch der Experimentalphysik. Band 8, 1. Teil. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft, S. 290–294

Franz, G.; Grigull, U. (1972): Messungen des Joule-Thomson-Koeffizienten von Wasser und Wasserdampf. Wärme- und Stoffübertragung **5**, 181–190

Fredrickson, D. R.; Kleb, R.; Nuttall, R. L.; Hubbard, W. N. (1969): A Drop Calorimeter with an Electron Beam Heated Furnace. Rev. Sci. Instr. **40**, 1022–1025

Furukawa, G. T.; Douglas, T. B.; McCoskey, R. E.; Ginnings, D. C. (1956): Thermal Properties of Aluminum Oxide From 0° to 1,200° K. J. Res. Nat. Bur. Stand. **57**, 67–82

Ginnings, D. C. (1968): Introduction. In: McCullough u. Scott, loc. cit., S. 1–13

Ginnings, D. C.; Douglas, T. B.; Ball, A. F. (1950): Heat Capacity of Sodium Between 0° and 900°C, the Triple Point and Heat of Fusion. J. Res. Nat. Bur. Stand. **45**, 23–33

Ginnings, D. C.; Stimson, H. F. (1968): Calorimetry of Saturated Fluids Including Determination of Enthalpies of Vaporization. In: McCullough u. Scott, loc. cit., S. 395–420

Ginnings, D. C.; West, E. D. (1968): Principles of Calorimetric Design. In: McCullough u. Scott, loc. cit., S. 85–131

Goodwin, R. D. (1961): Apparatus for Determination of Pressure-Density-Temperature Relations and Specific Heats of Hydrogen to 350 Atmospheres at Temperatures Above 14°K. J. Res. Nat. Bur. Stand. C **65**, 231–243

Graebner, J. E. (1989): Modulated-bath calorimetry. Rev. Sci. Instr. **60**, 1123–1128

Gravelle, P. C. (1977): Calorimetry in Adsorption and Heterogeneous Catalysis Studies. Catal. Rev.-Sci. Eng. **16,** 37–110

Grønvold, F. (1967): Adiabatic Calorimeter for the Investigation of Reactive Substances in the Range from 25 to 775°C. Heat Capacity of α-Aluminium Oxide. Acta Chem. Scand. **21,** 1695–1713

Grønvold, F. (1972): Inverse Drop Calorimeter for Enthalpy Determinations in the Range 300 to 1500 K. Acta Chem. Scand. **26,** 2216–2222

Grønvold, F. (1978): Heat capacity of indium from 300 to 1000 K. Enthalpy of fusion. J. Thermal Anal. **13,** 419–428

Hales, J. L.; Cox, J. D.; Lees, E. B. (1963): Thermodynamic Properties of Organic Oxygen Compounds. Part 10. – Measurement of Vapour Heat Capacities and Latent Heats of Vaporization of Isopropyl Alcohol. Trans. Faraday Soc. **59,** 1544–1554

Hanitzsch, E. (1980): Messung der spezifischen Wärmekapazität elektrischer Leiter nach der Pulsmethode. Thermochim. Acta **40,** 121–135

Hemminger, W. F.; Cammenga, H. K. (1989): Methoden der Thermischen Analyse. Berlin: Springer

Hemminger, W.; Höhne, G. (1979): Grundlagen der Kalorimetrie. Weinheim, New York: Verlag Chemie

Hemminger, W.; Lohrengel, J.; Krupke, H.-W. (1988): Ein Gerät zur Messung der Wärmeleitfähigkeit im Bereich von −180°C bis 100°C. PTB-Mitt. **98,** 35–38

Hill, R. W.; Martin, D. L.; Osborne, D. W. (1968): Calorimetry below 20°K. In: McCullough u. Scott, loc. cit., S. 263–292

Ho, C. Y. (Ed.) (1988): Specific Heat of Solids. CINDAS Data Series on Material Properties Vol. I-2. New York, Washington, Philadelphia, London: Hemisphere Publishing Corporation

Hoch, M.; Johnston, H. L. (1961): A high temperature drop calorimeter. The heat capacities of tantalum and tungsten between 1000° and 3000° K. J. Phys. Chem. **65,** 855–860

Hoge, H. J. (1946): Heat capacity of a two-phase system, with applications to vapor corrections in calorimetry. J. Res. Nat. Bur. Stand. **36,** 111–118

Höhne, G. W. H.; Cammenga, H. K.; Eysel, W.; Gmelin, E.; Hemminger, W. (1990): Die Temperaturkalibrierung dynamischer Kalorimeter. PTB-Mitt. **100,** 25–31

Holm, J. L.; Kleppa, O. J.; Westrum, E. F. Jr. (1967): Thermodynamics of polymorphic transformations in silica. Thermal properties from 5 to 1070°K and pressure-temperature stability fields for coesite and stishovite. Geochim. Cosmochim. Acta **31,** 2289–2307

Hyde, C. G.; Jones, M. W. (1960): Gas Calorimetry. The Determination of the Calorific Value of Gaseous Fuels. 2nd Ed., London: Benn

Kagan, D. N. (1984): Adiabatic Calorimetry. In: Maglić u. a., loc. cit., S. 461–526

Kortüm, G.; Lachmann, H. (1981): Einführung in die chemische Thermodynamik, 7. Auflage. Weinheim etc.: Verlag Chemie; Göttingen: Vandenhoeck & Ruprecht

Kraftmakher, Y. A. (1988): Modulation Calorimetry. In: Ho, loc. cit., S. 299–321

Kubaschewski, O.; Alcock, C. B. (1979): Metallurgical Thermochemistry. 5th Ed. Oxford etc.: Pergamon Press

Larkin, J. A.; McGlashan, M. L. (1961): A New Calorimeter for Heats of Mixing. The Heat of Mixing of Benzene with Carbon Tetrachloride. J. Chem. Soc. (London), 3425–3432

Levinson, L. S. (1962): High Temperature Drop Calorimeter. Rev. Sci. Instr. **33,** 639–642

Macleod, A. C. (1967): High-Temperature Adiabatic Drop Calorimeter, and the Enthalpy of α-Alumina. Trans. Faraday Soc. **63,** 300–310

Maglić, K. D.; Cezairliyan, A.; Peletsky, V. E. (Eds.) (1984): Compendium of Thermophysical Property Measurement Methods. Vol. 1. Survey of Measurement Techniques. New York, London: Plenum Press

Maglić, K. D.; Cezairliyan, A.; Peletsky, V. E. (Eds.) (1992): Compendium of Thermophysical Property Measurement Methods. Vol. 2. Recommended Measurement Techniques and Practices. New York, London: Plenum Press

Maier, C. G. (1930): Resistance thermometers for chemists. J. Phys. Chem. **34,** 2860–2868

Martin, D. L. (1987): "Tray" type calorimeter for the 15–300 K temperature range: Copper as a specific heat standard in this range. Rev. Sci. Instr. **58,** 639–646

McCullough, J. P.; Scott, D. W. (Eds.) (1968): Experimental Thermodynamics. Vol. I. Calorimetry of Non-reacting Systems. London: Butterworths

McCullough, J. P.; Waddington, G. (1968): Vapor-flow Calorimetry. In: McCullough u. Scott, loc. cit., S. 369–394

Nölting, J. (1985): Scanning calorimetry with adiabatic or controlled diabatic surroundings. Thermochim. Acta **94,** 1–15